THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Helena STRZELECKA

1re *THÈSE*

Nouvelles synthèses des noyaux pyraniques à partir des acylméthylènetriphénylphosphoranes

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 13 Juin 1966 devant la Commission d'examen :

MM. PRÉVOST *Président*
NORMANT, DUBOIS *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1966

Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Helena STRZELECKA

1re *THÈSE*

Nouvelles synthèses des noyaux pyraniques à partir des acylméthylènetriphénylphosphoranes

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 13 Juin 1966 devant la Commission d'examen :

MM. PRÉVOST *Président*
NORMANT, DUBOIS *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1966

Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

PROFESSEURS

PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
N...	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
M^lle^ COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
BOCQUET	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.
DRACH	T	Zoologie.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
M^lle^ CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
PONCIN	T	Mécanique générale.
DU BREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Géologie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMAN	T	Chimie org. et structurale.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théorie physique.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Cytologie.
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Analyse supérieure.
NORMANT	T	Synthèse organique.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
DUGUÉ	T	Statistique.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
M^lle^ LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
DODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Géologie générale.
ZAMANSKY	T	Mathémat. générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
M^me^ TONNELAT	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
M^me^ CHAIX	T	Chimie biologique.
M^me^ HUREL-PY ...	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PANNETIER	T	Chimie générale.
BRUN	T	Mécan. des fluides I.
M^me^ DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.).
M^me^ LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
OLMER	T	Énergétique générale.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
M^me^ CHARNIAUX-COTTON	T	Évolution des êtres organisés.
POSSOMPÈS	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
ROLLET	T	Chimie minérale.
M^lle^ JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physiques des particules fondamentales (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie.
M^me^ ALBE-FESSARD.	T	Psychophysiologie.
M. JULIA	T	Études des mol. naturelles complexes.
MAGAT	T	Physico-chimie des rayonnements.
M^lle^ QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).
BOUISSIÈRES	T	Radiochimie.
M^me^ COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique.
FRANC	T	Biologie animale (P.C.B.).
SCHNELL	T	Botanique tropicale.
STOLKOWSKI	T	Physiologie générale.
ACHER	T	Chimie biol.
BAUDOIN	T	Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT		Géophysique ionosphère.
BOUREAU	T	Botanique.
D. CURIE	T	Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA ...	T	Géologie.
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
CAILLEUX	T	Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN		Physique électricité.
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire
M^lle^ FOURCROY		Biol. végétale (S.P.C.N.).
M^me^ CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
M^lle^ VEIL	T	Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
CABANNES	T	Mécanique générale.
CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique.
COMOLET	T	Mécanique des fluides.
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère.
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.)
OLIVIER		Anthropologie.
SAMUEL	T	Math. (E.N.S. féminine).
THIRY	T	Mécanique céleste.
ABELES		Physique (S.P.C.N.).
AMAT	T	Thermodynamique.
AUBOIN	T	Géologie.
M^me^ BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucl. et radioactivité.

PROFESSEURS *(suite)*

Bougis		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
Bruhat	T	Mathématiques (M.P.C.).
Deheuvels	T	Mathématiques propé.
Furon	T	Géologie (S.P.C.N.).
Mme Gans	T	Génétique.
Geneves		Biol. végétale (P.C.B.).
Guilbert		Physique (C.U.S., Orléans).
Hupe	T	Pétrographie.
Hollande	T	Biologie générale.
Lions	T	Analyse numérique.
Maitte	T	Chimie organique.
Nicolas		Géologie appliquée.
Panigel		Biologie générale.
Ravier		Pétrographie.
Roseau	T	Mécanique théoriq. des fluides.
Roubine		Électronique.
Silber	T	Chimie (P.C.B.).
Uebersfeld	T	Électronique.
Yvon	T	Théories physiques.
Hervé	T	Mathématiques.
Mme Pecker-Wimel	T	Astrophysique.
Balkansky		Physique (M.P.C.).
Le Corre	T	Électricité.
Nataf	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
Echalier		Biol. animale (P.C.B.).
Barraud		Physiologie cellulaire.
Dars		Géologie struct. et géol. appliquée.
Camefort	T	Botanique (agrégation).
Vichniewsky	T	Mécanique industrielle.
Blaquière		Électronique (Orsay).
Arnous	T	Physique théorique.
Tatibouet		Chimie (C.S.U., Orléans).
Malliavin	T	Mathématique propé.
Gaudemar		Chimie propé.
Brousse	T	Mécanique théorique.
Rosch	T	Astronomie.
Guy	T	Physique expérimentale.
Lazard		Mathématiques (M.P.C.).
Pierre Morel		Physique (M.P.C.).
Arsac		Programmation.
Lefebvre		Chimie (M.P.C.).
Chapeville		Biochimie.
Benoit		Physique (C.P.E.M.).
Rio		Chimie (C.P.E.M.).
Jauzein		Géologie (E.N.S.).
G. Prévost		Biologie (C.P.E.M.).
P. Favard		Biologie (C.P.E.M.).
Mlle Ficini		Chimie (C.P.E.M.).
Lequeux		Astronomie.
Cohen Tannoudji..		Physique atomique.
Tavernier		Physique (C.P.E.M.).
M. Durand		Biologie animale (S.P.C.N.).
Pascaud		Physiologie.
Mme Petit		Biol. animale (C.P.E.M.).
Cagnac		Physique agrégation.
Falk-Vairant		Physique nucléaire.
Rigaudy		Chimie (S.P.C.N.) .
Sigwalt		Chimie (S.P.C.N.).
Fournet		Électricité générale.
Collongues		Chimie (C.P.E.M.).
Dubert		Biochimie.
F. Morel		Physiologie comparée.
Talbot		Génétique chimique.
Mme Nougarede ..		Botanique.
François		Zoologie.
Ivanoff		Océanographie physique.
Cadiot	T	Chimie organique.
Baruch		Physique propédeutique.
Nozières		Physique générale.
Bok		Physique propédeutique.
Slonimski.		Génétique.
Krasner	T	Mathématiques.
Benzecri	T	Statistiques.
Vinh Mau		Physique (M.G.P.).
Duquesnes		Physique (C.P.E.M.).
Schutzenberger ..		Programmation.
Trémillon		Chimie (M.P.C.).
Fayard		Chimie (M.P.C.).
Buvet		Chimie (C.P.E.M.).
Authier		Physique (M.P.C.).
Picinbono	T	Physique (C.P.E.M.).
Bonnefille		Électrotechnique.
Mme Puiseux Dao..		Biologie végétale.

Secrétaire Général ..... R. Poullain

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

PROFESSEURS

G. Mangenot	T	Biologie végétale.
P. Jacquinot	T	Optique
A. Guinier	T	Électricité et physique des solides.
P. Grivet	T	Électronique.
A. Blanc-Lapierre.	T	Accélérateur linéaire.
P. L'Héritier	T	Génétique des virus.
G. Lemée	T	Écologie végétale.
A. Moyse	T	Physiologie végétale.
M. Dode	T	Chimie thermodynamiq.
J. Deny	T	Mathématiques.
A. Rivière	T	Géologie générale et sédimentologie.
A. Michel	T	Chimie minérale.
R. May	T	Anatomie comparée.
H. Delange	T	Mathématiques.
J. Chapelle	T	Physique expérimentale.
P. Lacombe	T	Métallurgie.
P. Benoit	T	Physiologie générale.
J. Guinochet	T	Biol. végét. (S.P.C.N.).
A. Néron	T	Mathématiques.
R. Nozeran	T	Botanique approfondie.
R. Castaing	T	Thermodynamique.
F. Ellenberger ..	T	Géologie structurale.
E. Lederer	T	Chimie biologique.
J. Rizet	T	Génétique.
T. Lender	T	Biol. animale (S.P.C.N.).
G. Poitou	T	Mathématiques.
P. Fréon	T	Chimie organique.
Tonnelat	T	Biol. physico-chimique.
Jan Brunn	T	Géologie historique.
M. Jean	T	Physique nucléaire.
J. Bergerard	T	Zoologie.
J. Roger	T	Paléontologie.
M. Lefort	T	Chimie nucléaire.
A. Lagarrigue ...	T	Physique des hautes énergies.
J. Jullien	T	Chimie structurale organique.
A. Arnulf	T	Optique.
M. Rouault	T	Diffraction électronique.
A. Maréchal	T	Optique théorique et appliquée.
R. Mazet	T	Mécanique générale.
Serge David	T	Chimie agrégation.
H. Guérin	T	Chimie des gaz et des combustibles.
L. Lesieur	T	Mathématiques (M.P.C.) et algèbre.
Kourganoff	T	Astronomie.
P. Arnoult	T	Physique électronique.
J.-P. Kahane	T	Mathématiques.
J. Brochard	T	Physique propédeutique.
Mme Roizen	T	Physique (C.P.E.M.).
F. Bertein	T	Électronique.
B. Malgrange	T	Mathématiques.
E. Coraboeuf	T	Physiologie animale.
J. Friedel	T	Physique des solides.
J. Chevaugeon	T	Cryptogamie.
P. Meyer	T	Physique théorique et atomique.
P. Lehmann	T	Accélérateur linéaire.
R. Chabbal	T	Physique propédeutique.
J.-M. Delcroix ...	T	Physique des plasmas.
J. Cerf	T	Mathématiques.
B. d'Espagnat	T	Physique théorique.
P. Schaeffer	T	Microbiologie.
P. de Gennes	T	Physique des solides.
Mme N. Marty		Physique propédeutique.
M. Gourdin		Physique théorique.
Perez y Jorba ...		Physique propédeutique.
E. Gorenflot		Biol. végétale (S.P.C.N.).
M. Riou		Physique nucléaire.
R. Brousse		Géologie (S.P.C.N.).
C. Lioret		Physiologie végétale.
H. Clauser		Chimie biologique.
B. Jancovici		Physique atomique.
J. Lurcat		Physique propédeutique.
J. Le Berre		Entomologie.
J. Lavorel		Biophysique.
P. Perio		Physique propédeutique.
M. Fétizon		Stéréochimie.
M. Chemla		Chimie des isotopes.
C. Mazières		Chimie (S.P.C.N.).
M. Vilkas		Chimie (C.P.E.M.).
A. Blandin		Physique des solides.
G. Brun		Génétique.
Mercouroff		Physique agrégation.
J. André		Microscopie électronique.
F. Chevallier		Physiologie animale.
Mlle Marcou		Biologie cellulaire (C.P.E.M.).
R. Bourdu		Physiologie végétale.
A. Berkaloff		Biol. animale (C.P.E.M.).
Mlle M. Lefort ...		Biologie cellulaire (C.P.E.M.).
Mme Lambert		Physique (C.P.E.M.).
J.-C. Bizot		Physique (M.P.C.).
J.-P. Guiraud		Mécanique.
B. Labouesse		Chimie (S.P.C.N.).

A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

A LA MÉMOIRE D'ALINE

A MON MARI

A MES FILLES

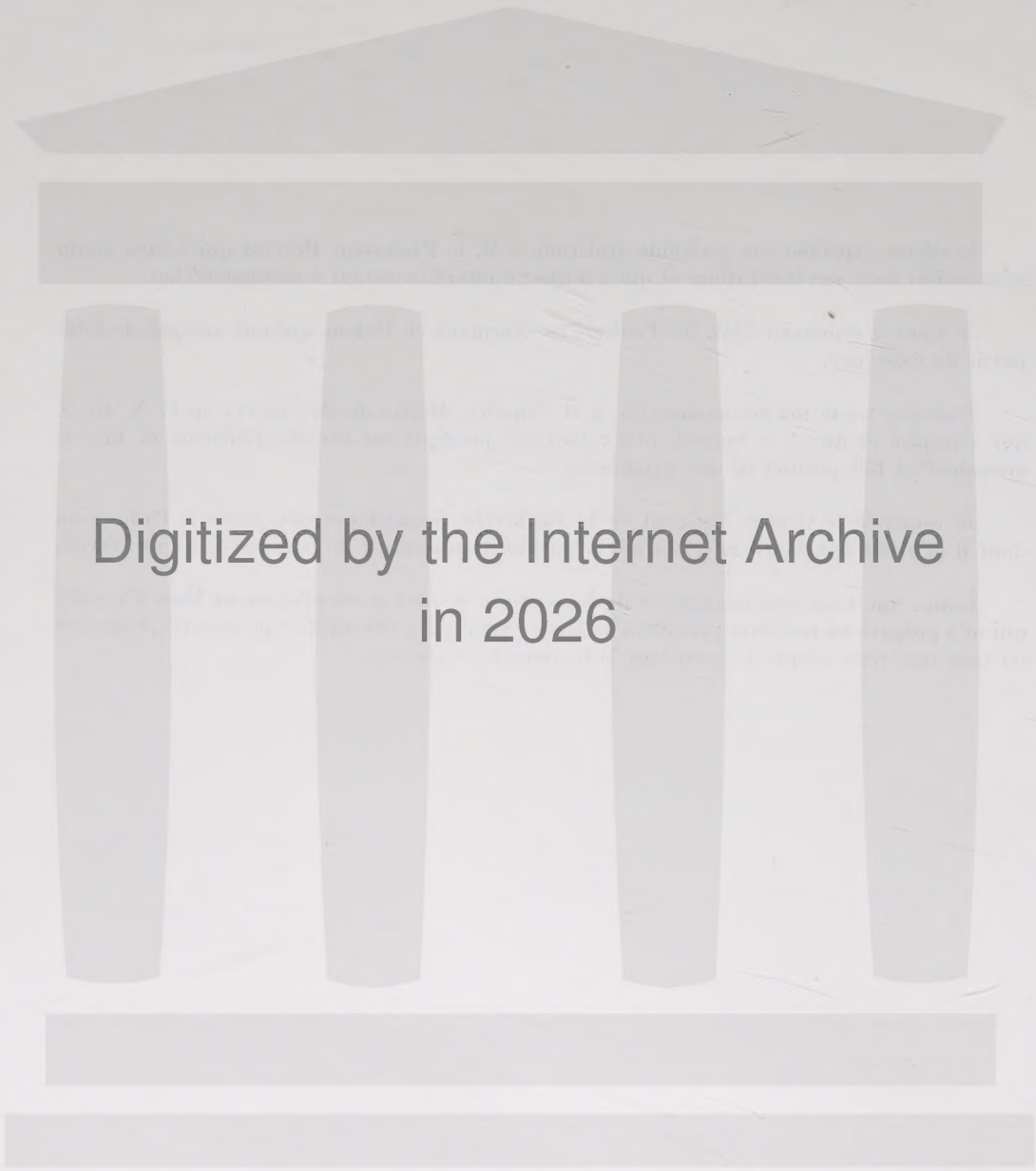
Je désire exprimer ma profonde gratitude à M. le Professeur Prévost qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et qui a porté un intérêt constant à mes recherches.

Je tiens à remercier MM. les Professeurs Normant et Dubois qui ont accepté de faire partie de mon jury.

J'adresse toute ma reconnaissance à M. Simalty, Maître de Recherches au C. N. R. S. qui a inspiré et dirigé ce travail, m'a sans cesse prodigué ses conseils judicieux et m'a si amicalement fait profiter de son expérience.

Je remercie le Centre National de la Recherche Scientifique qui, grâce à l'allocation dont il m'a fait bénéficier, m'a procuré la possibilité matérielle de réaliser le présent travail.

Enfin, que tous mes camarades de laboratoire et tout particulièrement Mme Fugnitto qui m'a préparé les matières premières et Mme Fusey qui a effectué les spectres IR., trouvent ici tous mes remerciements pour leur aide amicale et efficace.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546821_0053

Thèse de Paris, 1966

Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Paris
(Professeur Ch. Prévost)
1, rue Victor-Cousin, Paris 5e

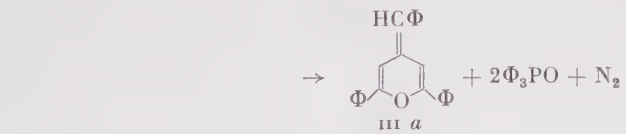
NOUVELLES SYNTHÈSES DES NOYAUX PYRANIQUES A PARTIR DES ACYLMÉTHYLÈNETRIPHÉNYLPHOSPHORANES

Par

Helena STRZELECKA

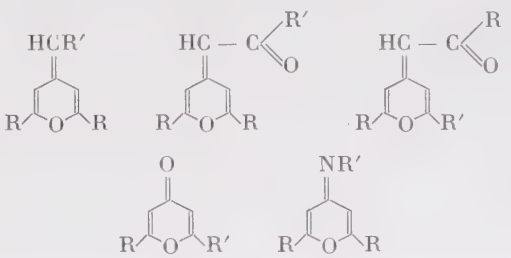
INTRODUCTION

Le point de départ de ce travail est la décomposition thermique du benzoyldiazométhane (I *a*) en présence d'un excès de benzoylméthylènetriphénylphosphorane (II *a*). Cette réaction conduit avec un rendement de 60 p. 100, à un composé jaune que nous avons identifié comme étant le diphényl-2,6 benzylidène-4 pyrane (III *a*) (1) (2).



Il était logique de penser que cette réaction constitue un cas particulier des réactions semblables conduisant, à partir des acylméthylènetriphénylphosphoranes, aux noyaux pyraniques. Pour envisager ces réactions, il était indispensable de comprendre le mécanisme complexe de la formation du composé (III *a*). Une hypothèse de travail a été échafaudée qui nous a permis de vérifier par des synthèses appropriées les étapes successives de notre réaction. La vérification du mécanisme nous a permis d'élargir les possibilités de nouvelles synthèses de composés à noyau pyranique souvent inconnus ou difficilement accessibles par d'autres voies, et d'en prévoir le déroulement.

En réalité, nous avons pu mettre au point les synthèses de composés du type suivant :



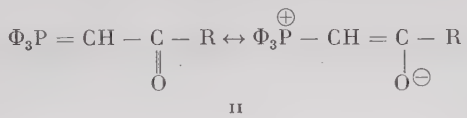
(1) H. Strzelecka, M. Simalty-Siemiatycki et Ch. Prévost, *C. R. Acad. Sc.*, 1962, **254**, 696.

(2) H. Strzelecka, *C. R. Acad. Sci.*, 1962, **255**, 731.

A. — PARTIE THÉORIQUE

I. — Réaction du benzoylméthylènetriphénylphosphorane avec le benzoyldiazométhane

Plusieurs auteurs ont montré que les phosphoranes à caractère bétaïnique, et plus particulièrement les acylméthylènetriphénylphosphoranes



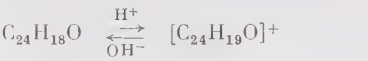
II

R = alcoyle ou aroyle

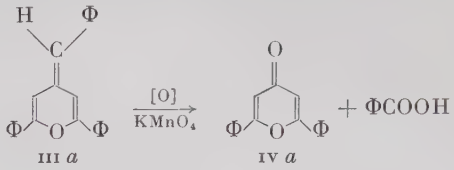
sont inertes vis-à-vis des carbonyles cétoniques [3] [4] [5]. Nous étions intéressée par le comportement des diazocétones au cours de leur décomposition thermique, en présence des phosphoranes du type (II)

Si l'on oppose, dans ces conditions, le benzoyldiazométhane (I *a*) à un excès de benzoylméthylènetriphénylphosphorane (II *a*), le mélange réactionnel ne contient pas les produits habituels de cette décomposition [6] [7] [8] [9]. L'expérience effectuée à ébullition du xylène ou de l'oxyde d'isoamyle conduit à un produit jaune, fondant à 140°, dont la formule brute, établie par analyse et cryoscopie, est $C_{24}H_{18}O$. Le spectre I. R. comporte, entre autres, une forte bande à 1 667 cm^{-1} ; ceci nous a suggéré que l'oxygène présent dans la molécule appartiendrait à un groupement carbonyle conjugué [1]. Mais le produit ne donne pas les réactions caractéristiques de la fonction carbonyle : formation de 2,4-dinitrophénylhydrazone ou semicarbazone.

Nous avons constaté que le produit présente un caractère basique. L'action des acides forts, tels que l'acide perchlorique, iodhydrique ou picrique conduit à des sels stables de composition centésimale 1 : 1. En milieu basique, on récupère la matière première :

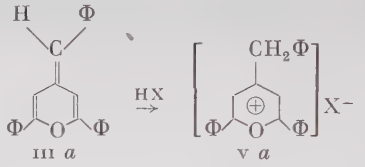


Pour établir la structure, nous avons fait appel à la dégradation. En effet, l'analyse montrant un fort degré d'insaturation de la molécule, il nous a semblé utile d'effectuer une oxydation. L'emploi du permanganate de potassium en milieu acétonique nous a permis d'isoler la diphényl-2,6 pyrone-4 et l'acide benzoïque, identifiés par comparaison de leurs températures de fusion et de leurs spectres I. R. avec ceux des échantillons originaux. Le produit obtenu est donc le diphényl-2,6 benzylidène-4 pyrane (III *a*) :



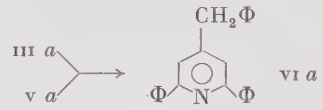
III *a* IV *a*

Sous l'action des acides, il donne des sels qui ne sont autres que des sels du cation diphényl-2,6 benzyl-4 pyrylium :



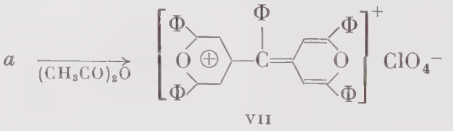
III *a* V *a*

Pour prouver le caractère hétérocyclique de l'oxygène, nous avons fait réagir l'acétate d'ammonium dans l'acide acétique ou le carbonate d'ammonium dans l'éthanol sur les composés (III *a*) ou (V *a*) ; nous avons obtenu la pyridine (VI *a*) :

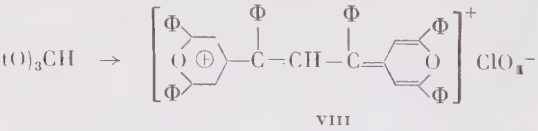


Cette dernière réaction est caractéristique des sels de pyrylium [10] [11] [12] [13].

Pour montrer la présence d'un méthylène actif dans le cation V *a*, nous avons effectué deux condensations conduisant aux pyrylocyanines (VII) et (VIII) substituées sur les carbones méthiniques.



VII



VIII

[3] F. RAMIREZ et S. DERSHOWITZ, *J. Org. Chem.*, 1957, **22**, 41.
[4] S. TRIPPETT et D. M. WALKER, *J. chem. Soc.*, 1961, 1266.
[5] M. SIMALTY-SIEMIATYCKI, J. CARRETTO et F. MALBEC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, 125.
[6] C. GRUNDMANN, *Ann. Chem.*, 1938, **536**, 29.
[7] F. WEYGAND et H. J. BESTMANN, *Angew. Chem.*, 1960, **72**, 535.
[8] H. STRZELECKA et M. SIMALTY-SIEMIATYCKI, *C. R. Acad. Sc.*, 1961, **252**, 3821.
[9] R. HUISGEN, G. BINSCH et L. GHOSEZ, *Chem. Ber.*, 1964, **97**, 2628.
[10] A. BAEYER et J. PICCARD, *Annalen*, 1911, **384**, 208.
[11] K. DIMROTH, *Angew. Chem.*, 1960, **72**, 331.
[12] A. T. BALABAN et C. D. NENITZESCU, *Revue de Chimie*, 1961, **6**, 269.
[13] K. DIMROTH et K. H. WOLF, *Newer Methods of Preparative Org. Chemistry*, Academic Press Inc., New York, 1964, **3**, 357.

Les premières pyrylocyanines ont été préparées par Witzinger et Riester [14].

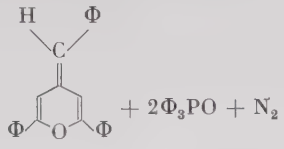
Siemiatycki a décrit la formation des pyrylocyanines substituées sur les carbones méthiniques [15].

Notons que les produits (III *a*) et (V *a*) ont été préparés par une autre méthode par Dimroth et Wolf [13] [16] [17].

Le perchlorate (VII) a été mentionné dans une mise au point de Dimroth et Wolf [13].

Les faits expérimentaux, signalés ci-dessus, nous permettent d'établir le bilan de notre réaction :

$$\underset{\text{I}\,a}{\Phi CO - CHN_2} + 2\Phi_3P = \underset{\text{II}\,a}{CH - CO\Phi}$$



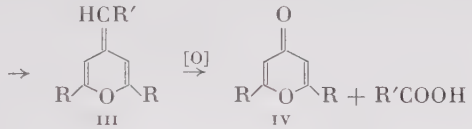
$$\rightarrow \qquad + 2\Phi_3PO + N_2$$

III *a*

II. — Démonstration du mécanisme réactionnel

Pour déterminer l'origine de chaque tronçon de la molécule du composé (III *a*), nous avons effectué les synthèses de produits analogues, en faisant varier les substituants R′ de la diazocétone et R du phosphorane (voir tableau I, méthode A).

$$\underset{\text{I}}{R'CO - CHN_2} + 2\Phi_3P - \underset{\text{II}}{CH - COR}$$



$$\rightarrow \qquad \xrightarrow{[O]} \qquad + R'COOH$$

III IV

Par oxydation permanganique, nous avons pu montrer que les substituants en position 2 et 6 proviennent du phosphorane et ceux en position 4, de la diazocétone.

Ceci nous a permis d'édifier une hypothèse sur le déroulement de cette réaction ; il s'agit d'une suite d'étapes intermédiaires que nous envisageons selon le schéma 1.

A) La diazocétone de départ aurait subi une transposition de Wolff pour donner un cétène.

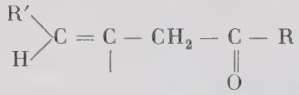
Il est connu que cette transposition peut se produire sous l'action des bases [18]. Dans notre cas, le phosphorane servirait donc de catalyseur.

B) Par réaction de Wittig, le cétène (IX) réagirait sur le phosphorane (II). La formation des composés alléniques, par l'action des P-ylènes sur les cétènes est connue depuis les travaux de Staudinger [19 *a*]. Récemment Wittig et Haag ont publié un mémoire concernant cette réaction [19 *b*].

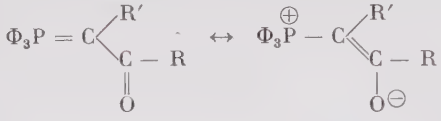
C) La cétone allénique (X) additionnerait une autre molécule de phosphorane (II) selon le mécanisme de Michael, pour donner une nouvelle phosphobétaïne énolique (XI).

Des additions de phosphoranes sur les doubles liaisons activées ont déjà été signalées par Bestmann [20].

D) La phosphobétaïne (XI) diffère de (II) par la substitution d'un atome d'hydrogène situé en α du phosphore par le reste



Il est connu que les phosphoranes du type II sont stables. Par exemple, le benzoylméthylènephénylphosphorane peut être distillé sous vide poussé à température très élevée (environ 300°) sans décomposition. En revanche, les acylméthylènetriphénylphosphoranes bisubstitués du type



sous l'action de la chaleur, engendrent une triple liaison par élimination d'oxyde de triphénylphosphine [21] [22] [23] [24] [25]. L'étape suivante serait donc l'élimination d'oxyde de triphénylphosphine et la formation de la cétone acétylénique (XII).

E) L'hydroxyle énolique de la cétone (XII) s'additionnerait sur la triple liaison pour aboutir au pyrane (III). De telles condensations intramoléculaires conduisant à la formation d'un noyau hétérocyclique sont connues. Comme exemple, citons la préparation

---

[14] O. RIESTER, *Dissertation, Bonn*, 1937.

[15] M. SIEMIATYCKI, *Ann. Chim.*, 1957, **2**, 189.

[16] K. DIMROTH et K. H. WOLF, *Angew. chem.*, 1960, **72**, 777.

[17] K. DIMROTH, K. H. WOLF et H. KROKE, *Ann. Chem.*, 1964, **686**, 183.

[18] W. E. HANFORD et J. C. SAUER, *Organic Reactions, III, New York*, 1946, 124.

[19] *a*) H. STAUDINGER et J. MAYER, *Helv. Chim. Acta*, 1919, **2**, 619 ; *b*) G. WITTIG et A. HAAG, *Chem. Ber.*, 1963, **96**, 1535.

[20] H. J. BESTMANNE t F. SENG, *Angew. Chem. Internat.* Edit., 1962, **1**, 116.

[21] S. TRIPPETT et D. M. WALKER, *J. chem. Soc.*, 1959, 3874.

[22] S. T. D. GOUGH et S. TRIPPETT, *J. chem. Soc.*, 1962, 2333.

[23] G. MARKL, *Chem. Ber.*, 1951, **94**, 3005.

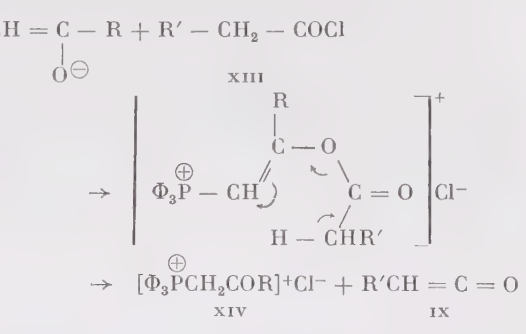
[24] P. A. CHOPARD, R. J. G. SEARLE et F. H. DEVITT, *J. Org. chem.*, 1965, **30**, 1015.

[25] Voir aussi : H. J. BESTMANN, *Angew. Chem.*, 1965, 609-613, 651-666, 850-858.

de la diphényl-2,6 pyrone-4 ([26a]) et la formation des hétérocycles ioniques contenant le phosphore et l'oxygène, à partir des phosphines acétyléniques ([26b]).

Pour vérifier l'exactitude de notre hypothèse, il nous a paru indispensable de démontrer expérimentalement les étapes intermédiaires postulées, en effectuant d'une part les réactions à partir de l'étape B, et d'autre part à partir de l'étape C. Ces vérifications nous ont amenée à mettre en œuvre de nouvelles réactions permettant la synthèse de composés identiques ou similaires à ceux obtenus à partir des diazocétones ([27]).

Les cétènes monosubstitués du type (IX) étant difficilement isolables, nous avons cherché à les obtenir dans le milieu réactionnel. On sait que les chlorures d'acides, sous l'action des bases, peuvent donner des cétènes ([18]) ([28]). Nous avons donc pensé qu'il serait possible de remplacer une diazocétone (I) par un chlorure d'acide du type $R' - CH_2 - COCl$ (XIII) dans sa réaction avec les phosphoranes (II). Ces derniers serviraient tout d'abord d'agent de déshydrochloruration.



Il est donc nécessaire pour que la nouvelle réaction soit comparable à la précédente, d'opposer 3 moles de phosphorane (II) à 1 mole de chlorure (XIII).

$$R'CH_2COCl + 3\Phi_3PCHCOR \rightarrow III + XIV$$

XIII II

Nous avons effectué plusieurs synthèses de pyranes (III) à partir des chlorures d'acides (tableau I, méthode B). Dans le cas où R′ est aromatique, les rendements sont supérieurs à ceux obtenus avec les diazocétones. Le remplacement des diazocétones par les chlorures d'acides qui apporte une preuve en faveur de l'hypothèse céténique, élargit aussi les possibilités de synthèse des méthylènepyranes.

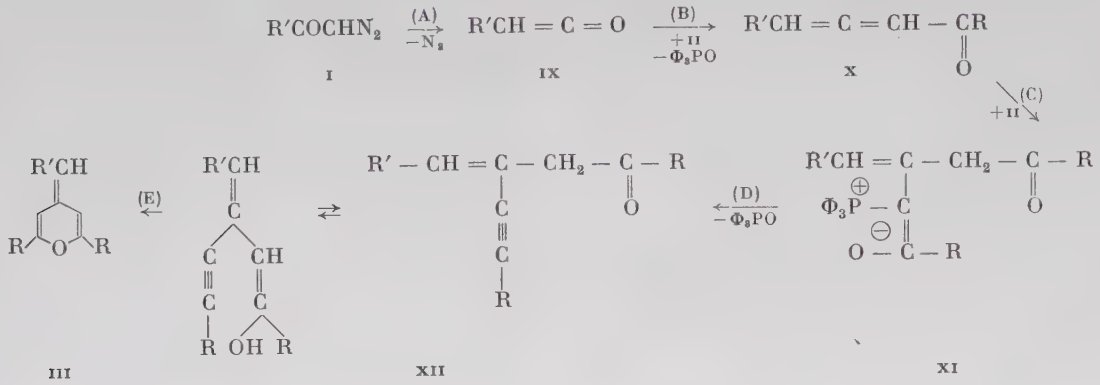
L'anhydride phénylacétique (XV) donne des résultats encore plus intéressants. Le récent article de Choppard et ses collaborateurs ([24]) nous a incitée à étudier cette réaction. En effet, ces auteurs affirment que, contrairement à l'action des chlorures d'acides qui conduisent à une O-acylation des phosphoranes du type (II), les anhydrides donnent uniquement les produits C-acylés.

Nous étions intéressée par le comportement de l'anhydride (XV). Si on fait réagir le composé (XV) avec un excès du (II *a*), on obtient le même benzylidène-4 diphényl-2,6 pyrane (III *a*).

$$XV + II\,a \xrightarrow[-\Phi_3PO]{} III\,a + \Phi CH_2COOH$$

Le rendement de cette réaction dépend du rapport des réactifs de départ (1 : 2, 74 p. 100 ; 1 : 3, 85 p. 100). La formation intermédiaire, dans ce cas, d'un produit C-acylé, semble peu probable. L'élimination de l'oxyde

Schéma I

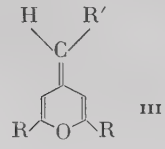


([26]) *a*) S. RUHEMANN, *J. chem. Soc.*, 1908, **93**, 431 ;
b) M. SIMALTY et H. CHAHINE, travaux non publiés.

([27]) *a*) H. STRZELECKA, M. SIMALTY-SIEMIATYCKI et Ch. PRÉVOST, *C. R.*, 1963, **257**, 926.
b) Ch. PRÉVOST, M. SIMALTY-SIEMIATYCKI et H. STRZELECKA, XIX IUPAC Congress Londres, 1963, Abstr. Al-120, 87.
c) H. STRZELECKA, M. SIMALTY-SIEMIATYCKI et Ch. PRÉVOST, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, 8.

([28]) H. B. KAGAN, *Ann. Chim.*, 1965, **10**, 203 (et les références).

TABLEAU I
Diaryl-2,6 aroylidène-4 pyranes

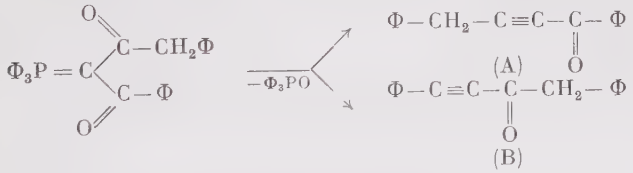


III

N	R	R′	Formule brute	Analyse p. 100 C (Calculé / Trouvé)	H	Br	N	F° C	Couleur	Rdt p. 100 ; méthode A, B (*) ; solvant ; durée de la réaction	Caractéristiques spectrales I. R. vibr. C=C	U. V.	Remarques
III*a*	Φ	Φ	$C_{24}H_{18}O$	89,43 89,62	5,63 6,0			140 EtOH	Jaune	(A) 55-60 ; xylène ou oxyde d'isoamyle 2 h (B) 67 ; xylène ; 2 h	1 667 cm^{-1}	Max. 355 mμ (EtOH)	Lit. : (14, 15) F = 137°-138°
III*b*	Φ	*p*-BrC_6H_4	$C_{24}H_{17}BrO$	71,82 72,02	4,27 4,45	19,91 19,81		195 EtOH	Jaune	(A) 50 ; oxyde d'isoamyle ; 1 h	1 666 cm^{-1}	Max. 367 mμ ($CHCl_3$)	
III *c*	*p*-BrC_6H_4	Φ	$C_{24}H_{16}Br_2O$	60,02 59,35	3,36 3,63	33,29 32,97		204 EtOH + ΦH (1 : 1)	Jaune	(A) 61 ; oxyde d'isoamyle ; 1 h (B) 78 ; xylène ; 3 h	1 664 cm^{-1}	Max. 360 mμ (EtOH)	
III*d*	*p*-BrC_6H_4	*p*-BrC_6H_4	$C_{24}H_{15}Br_3O$	51,55 51,82	2,70 2,71	42,88 43,36		248 EtOH + Φ H	Jaune	(A) 56 ; oxyde d'isoamyle ; 1 h	1 667 cm^{-1}	Max. 370 mμ	
III*e*	*p*-$NO_2C_6H_4$	Φ	$C_{24}H_{16}N_2O_5$	69,89 69,89	3,91 4,06		6,79 7,14	302 pyridine	Rouge sombre	(A) 79 ; xylène ; 1, 30 h (B) 100 ; xylène ; 3 h	1 660 cm^{-1}		Ne donne pas de sels stables

(*) A à partir des diazocétones.
B à partir des chlorures d'acides.

de triphénylphosphine pourrait se faire dans deux sens, et conduirait à un mélange de deux cétones acétyléniques (A et B)



Nous avons auparavant montré que les phosphoranes du type (II) ne s'additionnent pas à une cétone acétylénique telle que ΦCOC ≡ CΦ. Il est peu probable que la cétone (A) s'isomérise en allénique du type (X) dans le milieu réactionnel (acide à cause de la présence de l'acide phénylacétique). Nous pensons donc que le mécanisme de cette dernière réaction est analogue au précédent. L'anhydride (XV), par l'intermédiaire de la O-acylation du phosphorane (II *a*), donnerait le phénylcétène (IX). La suite se déroulerait selon le schéma 1. Le rendement supérieur aux précédents (tableau I, méthode A et B) est dû probablement à la présence dans le milieu réactionnel d'acide phénylacétique. Celui-ci préserverait le cétène (IX) qui n'a pas eu le temps d'entrer en réaction avec le phosphorane (II *a*), en redonnant l'anhydride (XV).

Ce dernier redeviendrait disponible pour une nouvelle O-acylation.

On pourrait expliquer la réaction avec l'anhydride (XV) d'une autre manière. A l'ébullition du xylène, l'anhydride peut se trouver à l'état d'équilibre indiqué ci-dessous :

$$(\Phi CH_2CO)_2O \rightleftarrows \Phi CH = C = O + \Phi CH_2COOH.$$

Le cétène formé entrerait alors en réaction avec le phosphorane.

Les rendements de toutes ces réactions dépendent

vraisemblablement de la vitesse de l'attaque du phosphorane sur le cétène : le cétène, étant peu stable, pourrait se dimériser ou se polymériser s'il n'est pas suffisamment vite attaqué par le phosphorane.

Le tableau II présente les sels de pyrylium correspondants. Il convient de signaler que, dans le cas où $R = p - NO_2C_6H_4$ et $R' = \Phi$, le caractère basique du produit (III) est très affaibli ; il ne donne pas de sels.

Le tableau III groupe les pyridines dérivées.

Pour montrer la formation du pyrane, à partir d'une cétone allénique, nous avons fait réagir le dibenzoylallène (XVI), déjà décrit par F. Gaudemar [30], sur les phosphoranes (II). Nous obtenons ainsi les acylméthylène pyranes (XVII).

$$\underset{\text{II}}{\Phi_3P = CHCOR} + \underset{\text{XVI}}{\Phi COCH = C = CHCO\Phi} \rightarrow \underset{\text{XVII}}{\Phi COCH =}$$

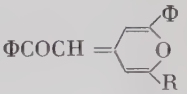
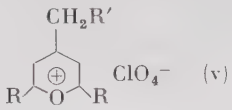


TABLEAU II

Perchlorates de diaryl-2,6 arylméthyl-4 pyrylium



(V)

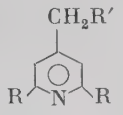
N	R	R′	Formule brute	Analyse p. 100 C	H	Cl	F° C solvant	Caractéristiques spectrales I. R. (*) en cm^{-1}	U. V. λ max. mμ	Autres sels
				Calculé / Trouvé						
V *a*	Φ	Φ	$C_{24}H_{19}ClO_5$	68,17 68,30	4,53 4,60	8,39 8,43	220 (**) décomp. CH_3COOH	1 639 1 528	390 (EtOH)	Iodure : F = 218° ; rouge brunâtre. *Anal.* : $C_{24}H_{19}IO$: Calc. p. 100 : C, 64,0 ; H, 4,26 ; I, 28,19. — Tr. : C, 63,38 ; H, 4,92 ; I, 27,81. Picrate : F = 145° ; jaune. *Anal.* : $C_{30}H_{21}N_3O_8$: Calc. p. 100 : C, 65,33 ; H, 3,84 ; N, 7,32. — Tr. : C, 65,85 ; H, 4,48 ; N, 7,01.
V *b*	Φ	*p*-BrC_6H_4	$C_{24}H_{18}BrClO_5$	57,44 57,36	3,62 3,82		235 décomp. CH_3COOH	1 634 1 520	399 ($CHCl_3$)	
V *c*	*p*-BrC_6H_4	Φ	$C_{24}H_{17}Br_2ClO_5$	49,66 50,20	2,95 2,59		303 décomp. $CH_3COOH + CH_3NO_2$	1 635 1 511	422 ($CHCl_3$)	
V *d*	*p*-BrC_6H_4	*p*-BrC_6H_4	$C_{24}H_{16}Br_3ClO_5$	43,70 43,36	2,44 2,64		250 décomp. $CH_3COOH + CH_3NO_2$			
V *e* (***)	Φ	$(CH_2)_9CH_3$	$C_{28}H_{35}ClO_5$	69,05 68,37	7,24 7,52	7,28 6,91	166 CH_3COOH			

(*) Les spectres I. R. de divers sels de pyrylium ont été étudiés par Balaban et coll. (29).
(**) Lit. : (13). F = 212°-218°.
(***) Préparé à partir du chlorure de l'acide undécylique, sous isolement du méthylènepyrane correspondant, voir partie expérimentale.

[29] A. T. BALABAN, G. D. MATEESCU et M. ELIAN, *Tetrahedron*, 1962, **18**, 1083.

[30] F. GAUDEMAR-BARDONNE, *Ann. Chim.*, 1958, **13**, 52.

TABLEAU III
Diaryl-2,6 arylméthyl-4 pyridines


(VI)

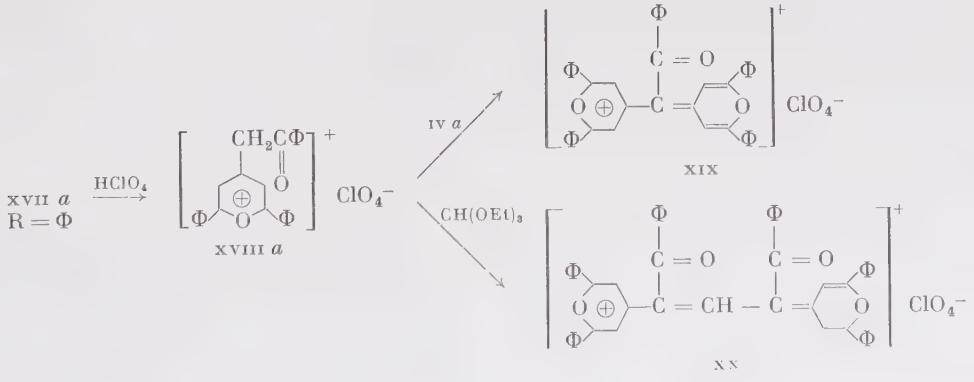
N	R	R′	Formule brute	Analyse p. 100 C	H	Br	N	Fº solvant	Fréquences caractéristiques I. R. en cm^{-1}	Remarques
				Calculé / Trouvé						
VI *a*	Φ	Φ	$C_{24}H_{19}N$	89,68 88,86	5,96 6,07		4,36 4,47	76 EtOH + H_2O	2 914 2 846 1 427	Picrate : F = 180° (EtOH + CH_3NO_2). *Anal.* : $C_{30}H_{22}N_4O_8$: Calc. p. 100 : C, 65,45 ; H, 4,03 ; N, 10,18. — Tr. : C, 65,83 ; H, 4,29 ; N, 10,43.
VI *b*	Φ	*p*-BrC_6H_4	$C_{24}H_{18}BrN$	72,00 71,84	4,54 4,80	19,96 20,81	4,54 4,01	109 EtOH	2 917 2 850 1 430	Picrate : F = 199° (EtOH + CH_3NO_2). *Anal.* : $C_{30}H_{21}BrN_4O_8$: Calc. p. 100 : C, 57,24 ; H, 3,37 ; Br, 12, 71 ; N, 8,91. — Tr. : C, 56,70 ; H, 3,82 ; Br, 13,09 ; N, 8,51.
VI *c*	*p*-BrC_6H_4	Φ	$C_{24}H_{17}Br_2N$	60,15 59,82	3,58 3,54	33,34 33,10	2,92 2,97	174 CH_3OH	2 914 2 851 1 431	Ne donne pas de picrate.
VI *d*	*p*-BrC_6H_4	*p*-BrC_6H_4	$C_{24}H_{16}Br_3N$	51,65 51,28	2,89 3,35	42,95 42,85	2,51 2,59	183 EtOH + ΦH	2 917 2 850 1 438	*Id.*
VI *e*	*p*-$NO_2C_6H_4$	Φ	$C_{24}H_{17}N_3O_4$	7006, 69,52	4,17 4,35		10,21 10,19	276 $CHCl_3$		*Id.*

La structure des composés (XVII) a été démontrée, comme dans les cas des méthylènepyranes (III) décrits précédemment.

L'action des acides sur les composés (XVII) conduit aux sels de phénacyl-4 phényl-2 aryl-6 pyrylium (XVIII).

La condensation du perchlorate (XVIII *a*) avec la pyrone (IV *a*) conduit à la cyanine (XIX). Nous avons également préparé la triméthine (XX).

Les deux dernières synthèses sont analogues à celles réalisées à partir du cation (V *a*).



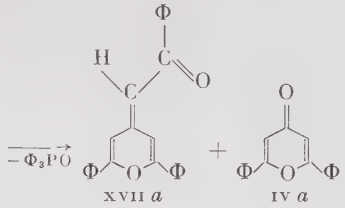
L'étude systématique des cyanines du type (VII) (VIII) (XIX) et (XX) est en cours (*).

III. — Réactions des acylméthylènetriphénylphosphoranes avec les esters β-cétoniques (31)

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit la préparation des acylméthylènepyranes (XVII) à partir du dibenzoylallène (XVI). Nous avons cherché les possibilités de synthèses de composés du type (XVII) à partir de composés plus accessibles que les dicétones alléniques et qui peuvent produire ces dernières intermédiairement dans le milieu réactionnel. L'emploi des esters β-cétoniques constitue une solution dans cette voie.

Si on chauffe le benzoylacétate d'éthyle (XXI *a*) en présence d'un excès de phosphorane (II *a*), dans le xylène, en éliminant l'alcool au fur et à mesure de sa formation, on isole le benzoylméthylène-4 diphényl-2,6 pyrane (XVII *a*) et la diphényl-2,6 pyrone-4 (IV *a*). Le produit (XVII *a*) est identique à celui obtenu à partir de la dicétone (XVI).

$$\underset{\text{XXI}\,a}{\Phi COCH_2CO_2Et} + \underset{\text{II}\,a}{\Phi_3PCHCO\Phi}$$

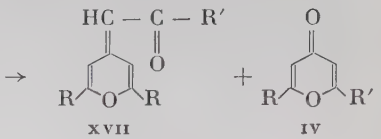


XVII *a* IV *a*

Nous avons pu isoler 29 p. 100 de composé (XVII *a*) et 28 p. 100 de pyrone (IV *a*), soit 57 p. 100 de rendement global à partir de l'ester (XXI *a*). Ce pourcentage doit être considéré comme un taux pratique et non comme un rendement réel.

La même réaction a été effectuée ensuite en faisant varier les couples de matières premières.

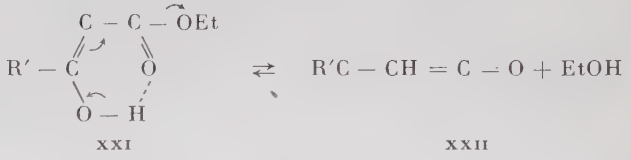
$$\underset{\text{XXI}}{R'CO-CH_2-CO_2Et} + \underset{\text{II}}{\Phi_3P=CH-COR} \rightarrow$$



XVII IV

Pour le déroulement de cette réaction, nous proposons un mécanisme faisant intervenir les étapes suivantes :

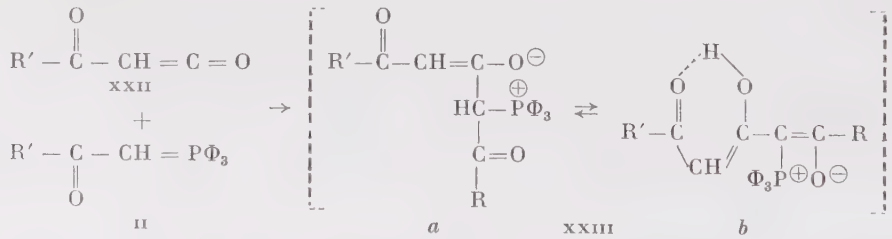
A) La forme énolique de l'ester (XXI) subirait une décomposition thermique pour aboutir à un cétène α-cétonique (XXII) :



XXI XXII

Bien que la réaction inverse soit depuis longtemps connue pour certains termes (32), citons comme exemple l'alcoolyse du dimère du cétène conduisant aux acétoacétates, la décomposition de (XXI) en (XXII) n'a pas été, à notre connaissance, envisagée. Le mécanisme de la décomposition thermique des esters β-cétoniques, au cours de la synthèse de déhydroacides, proposé par Arndt et Eisterdt (33) ne semble pas rendre compte des faits que nous avons observés. En revanche, la formation des déhydroacides à partir des composés (XXII) peut être interprétée par dimérisation du type Diels-Adler. Hurd et Abernethy (34) expliquent ainsi la formation de l'acide déhydroacétique à partir du dimère du cétène. Paul (35) cite plusieurs exemples de telles additions conduisant aux dérivés dihydropyraniques.

Dans une communication préliminaire (27 *b*), nous avons suggéré que le premier stade consistait en une addition d'ester β-cétonique sur le phosphorane, suivie du départ de l'éthanol. Il est connu que les P-ylènes



II *a* XXIII *b*

(*) STRZELECKA et SIMALTY, résultats non publiés.

(31) H. STRZELECKA et M. SIMALTY-SIEMIATYCKI, *C. R. Acad. Sc.*, 1965, **260**, 3989.

(32) *a*) N. T. M. WILSMORE et F. CHICK, *J. chem. Soc.*, 1910, 97-98, 1978 ;

b) A. B. BOESE, *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 16;

c) R. N. LACEY, *J. chem. Soc.*, 1954, 816, 827 et 832.

(33) F. ARNDT, B. EISTERDT, H. SCHOLZ et E. ARON, *Ber*, 1936, **69**, 2373.

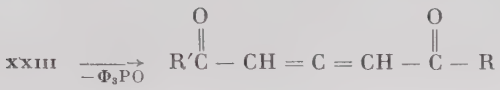
(34) Ch. D. HURNDT et J. L. ABERNETHY, J. *Amer. chem. Soc.*, 1940, **62**, 1147.

(35) R. PAUL, *Bull. chem. Soc.*, 1956, 838.

peuvent être acylés à l'aide des esters [25]. L'expérience nous a montré que les phosphoranes du type (II) sont inertes vis-à-vis des esters. Le phosphorane (II *a*), chauffé 24 heures, avec le phénylacétate d'éthyle reste inaltéré. Ce fait corroborait donc l'hypothèse de la décomposition préalable des esters β-cétoniques selon l'équilibre précédemment cité.

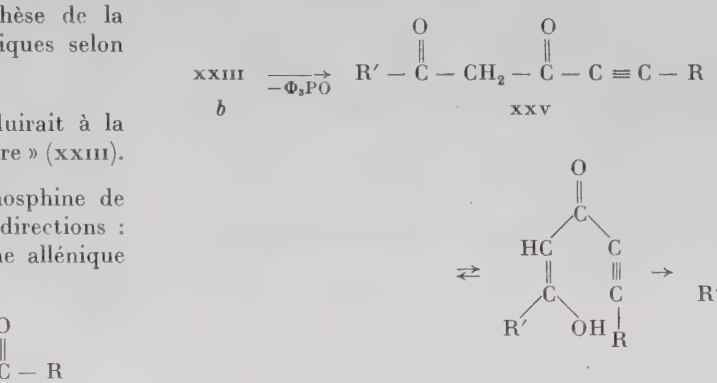
B) La réaction entre (XXII) et (II) conduirait à la formation d'une bétaïne de Wittig « tautomère » (XXIII).

C) L'élimination d'oxyde de triphénylphosphine de la bétaïne (XXIII) peut se faire dans deux directions : la forme (XXIII *a*) conduirait à une dicétone allénique (XXIV)



XXIII *a* → $-\Phi_3PO$ → $R'C(=O) - CH = C = CH - C(=O) - R$ XXIV

La forme (XXIII *b*) permettrait la formation d'une β-dicétone acétylénique (XXV). L'hydroxyle énolique s'additionnant sur la triple liaison, présente dans la molécule, conduirait à la pyrone (IV) :



XXIII *b* → $-\Phi_3PO$ → $R' - C(=O) - CH_2 - C(=O) - C \equiv C - R$ XXV

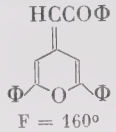
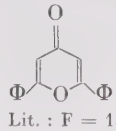
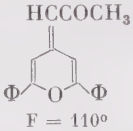
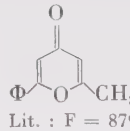
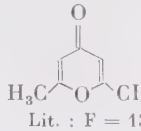
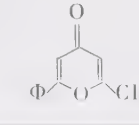
⇄ → R′, R

IV

D) La dicétone (XXIV) additionnerait une autre molécule du phosphorane (II) et le reste de la réaction se déroulerait comme dans le cas du dibenzoylallène.

TABLEAU IV

Réactions des esters β-cétoniques avec les phosphoranes (II)

	Matières premières		Solvant, durée de la réaction (*h*)	Produits isolés	
	Phosphorane	β-cétoester		Acylméthylène-4 pyrane	Pyrone
a	$\Phi_3P = CHCO\Phi$	$\Phi COCH_2CO_2Et$	xylène 10	 F = 160°	 F = 140° Lit. : F = 138°-139° [47] F = 142° [46]
b	$\Phi_3P = CHCO\Phi$	$CH_3COCH_2CO_2Et$	xylène 12	 F = 110°	 F = 85° Lit. : F = 87°-88° [26] F = 79,5° [46]
c	$\Phi_3P = CHCOCH_3$	$CH_3COCH_2CO_2Et$	toluène 6		 F = 132° Lit. : F = 132° [47]
d	$\Phi_3P = CHCOCH_3$	$\Phi COCH_2CO_2Et$	toluène 12		 F = 85°

Le tableau IV groupe les résultats de cette étude. Il est facile de constater que le benzoylméthylènetriphénylphosphorane (II *a*) conduit aux composés (XVII) et (IV), quel que soit l'ester utilisé. En revanche, l'acétylméthylènetriphénylphosphorane nous a permis d'isoler uniquement des pyrones (IV).

Le fait que dans le cas *b* on obtienne un seul acylidènepyrane prouverait que l'addition du phosphorane sur la dicétone allénique

$$CH_3CO - \underset{3}{CH} = \underset{2}{C} = \underset{1}{CH} - CO - \Phi$$

se fait exclusivement en position 1-2, position activée davantage par le phényle.

IV. — Réactions des acylméthylènetriphénylphosphoranes avec les isocyanates aromatiques [36]

Nous avons montré dans les chapitres II et III que les phosphoranes du type (II), s'additionnent sur les doubles liaisons alléniques activées par des carbonyles. La suite logique à ces travaux constitue l'étude des réactions d'addition des composés (II) sur les iminocétènes α-cétoniques du type R'N=C=CH—CR (XXVI).
‖
O

La structure des composés (XXVI) étant comparable à celle des cétones alléniques, il nous a paru vraisemblable qu'ils réagissent de la même manière avec les phosphoranes (II). La méthode de préparation des composés (XXVI) qui s'impose serait la réaction des isocyanates R'NCO (XXVII) avec les phosphoranes (II). Staudinger et Mayer [37] avaient déjà préparé les iminocétènes par cette voie. Plus récemment, en 1959, Trippett et Walker [21] ont montré que l'isocyanate de phényle (XXVII *a*) donne des produits d'addition avec les phosphoranes (II).

$$\Phi N = C = O + \Phi_3P = CHCOR \rightarrow \Phi_3P = C(R)-C(=O)-C(=O)-NH\Phi$$

XXVII *a* II XXVIII

R = Φ ou CH_3

Ils attribuent aux produits ainsi obtenus la structure (XXVIII), à fonction anilide. Leur seul argument en faveur de cette structure est la présence, dans le spectre I. R., d'une bande correspondant à NH (*) et l'absence de la bande carbonyle à 6 μm.

Nous étions intéressée de savoir si les produits d'addition (XXVIII) seraient susceptibles d'engendrer les composés (XXVI) au cours de leur décomposition thermique. Il était peu probable de les isoler dans ces conditions. En revanche, en effectuant cette décomposition en présence d'un adjuvant pouvant s'additionner sur ces composés, nous espérions obtenir un dérivé plus stable. Dans le contexte de ce travail, il était logique de conduire cette décomposition en présence de phosphorane (II). L'expérience a montré la justesse de nos prévisions. En effet, si on fait réagir le composé (XXVIII) avec le phosphorane (II), on isole avec un rendement de l'ordre de 35 p. 100 les arylimino-4 diaryl-2,6 pyrones (XXIX). La même réaction a pu être effectuée sans isoler le produit d'addition (XXVIII) en utilisant deux moles de phosphorane (II) pour une mole d'isocyanate (XXVII).

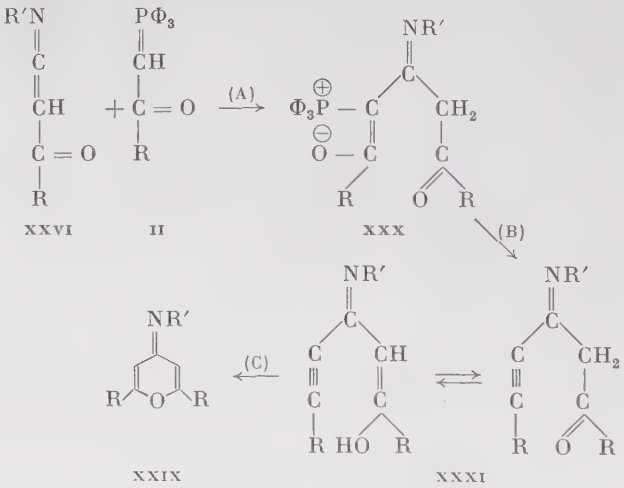
XXVIII + II → ← XXVII + 2II

XXIX

Nous avons préparé un certain nombre de produits d'addition avec les isocyanates aromatiques (XXVII) (R' = Φ ou α-naphtyle) et divers phosphoranes du type (II). Le tableau V groupe les produits ainsi obtenus.

Il convient de noter que les isocyanates aliphatiques tels que l'isocyanate de butyle ne donnent pas de pro-

SCHÉMA 2



(A) : Addition du type de Michael conduisant à la formation d'une bétaïne (XXX).

(B) : Élimination de Φ_3PO conduisant à la formation d'une cétone acétylénique (XXXI).

(C) : Cyclisation par addition d'un hydroxyle énolique sur la triple liaison ; formation de l'iminopyrone (XXIX).

(*) Les auteurs ne rapportent pas de fréquences.

[36] *a*) STRZELECKA, M. SIMALTY-SIEMIATYCKI et Ch. PRÉVOST, *C. R. Acad. Sc.*, 1964, **258**, 6167 ;

b) Ch. PRÉVOST, M. SIMALTY-SIEMIATYCKI et H. STRZELECKA, IUPAC Symposium Organo-Phosphorus Compounds, Heidelberg, 1964.

[37] H. STAUDINGER et J. MEYER, *Chem. Ber.*, 1920, **53**, 72.

TABLEAU V

Produits d'addition R'NCO + Φ_3PCHCOR (*)

	R'	R	Rdt p. 100	Solvant de réaction	Formule brute	Analyse p. 100 C	H	N	Br	F° inst. solvant	Remarques
						Calculé / Trouvé					
a	Φ	Φ	94	ΦH	$C_{33}H_{26}NO_2P$	79,34 78,99	5,25 5,45	2,80 2,90		240 $CHCl_3$ + éth. de pétr. ou CH_3CN	Lit. [21] : F = 189°
b	Φ	CH_3	92	ΦH	$C_{28}H_{24}NO_2P$	76,87 77,48	5,53 5,75	3,20 3,34		220 $CHCl_3$ + ΦH	Lit. [21] : F = 191°-192°
c	Φ	*p*-BrC_6H_4	93	CH_2Cl_2	$C_{33}H_{25}BrNO_2P$	68,52 67,80	4,36 4,22	2,43 2,75	13,81 14,51	255 $CHCl_3$ + ΦH	
d	α-naphtyle	Φ	82	ΦH	$C_{37}H_{28}NO_2P$	80,86 80,40	5,14 5,61	2,55 2,76		246 $_3$CNCH	
e	α-naphtyle	CH_3	95	ΦH	$C_{32}H_{26}NO_2P$	78,83 79,20	5,38 5,84	2,87 3,42		218 $CHCl_3$ + ΦH	
f	α-naphtyle	*p*-BrC_6H_4	94	CH_2Cl_2	$C_{37}H_{27}BrNO_2P$	70,70 70,31	4,33 4,80	2,23 2,31	12,72 12,72	250 $CHCl_3$ + ΦH	

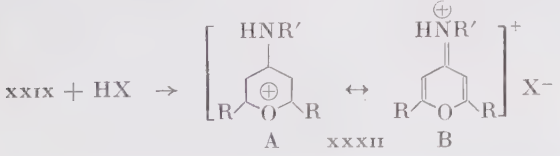
(*) L'étude spectrale de ces composés est en cours.

duits d'addition dans les conditions habituelles. Les isothiocyanates tels que ΦNCS se montrent également inactifs vis-à-vis des phosphoranes (II).

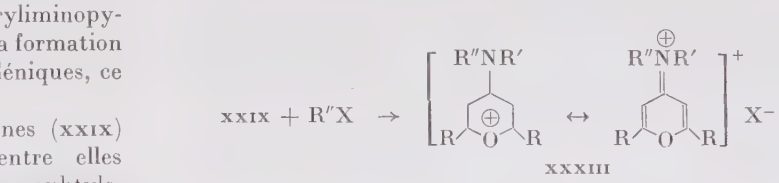
Le mécanisme de synthèse des aryliminopyrones (XXIX) pourrait être assimilé à celui de la formation de méthylènepyranes à partir des cétones alléniques, ce qu'illustre le schéma 2.

Le tableau VI groupe les aryliminopyrones (XXIX) préparées par cette méthode. Deux d'entre elles ((XXIX *a*) R' = R = Φ et (XXIX *c*) R' = α-naphtyle, R = Φ) ont été déjà préparées par F. Gaudemar [30] par une voie différente.

L'action des acides forts tels que l'acide perchlorique ou picrique transforme les composés (XXIX) en sels, dont deux formes mésomères limites sont figurées par (XXXII A) et (XXXII B).



Les iminopyrones (XXIX) peuvent être alcoylées. Nous nous sommes limitée à les méthyler à l'aide du tosylate ou de l'iodure de méthyle.



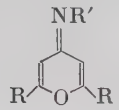
Le cation (XXXIII *a*) (R = R' = Φ ; R'' = CH_3) sous forme de son perchlorate se montre identique au perchlorate de méthyl-phényl-amino-4 diphényl-2,6 pyrylium, obtenu par F. Gaudemar (*) par une voie différente [30].

La réaction des produits d'addition (XXVIII) avec des phosphoranes (II) possédant un autre substituant, devrait conduire à une aryliminopyrone différemment substituée en position 2 et 6.

Mais en faisant réagir le composé (XXVIII) où R' = Φ et le phosphorane (II) où R = *p*-Br — C_6H_4 (ou

(*) Nous remercions Mme F. Gaudemar pour les échantillons des produits qu'elle nous a fournis pour identification.

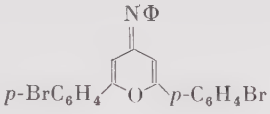
TABLEAU VI
Diaryl-2,6 arylimino-4 pyrones



XXIX

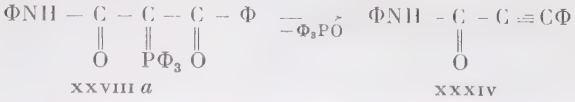
N	R	R'	Formule brute	Analyse p. 100 Calculé / Trouvé				Rdt p. 100	F° solvant	Dérivés
				C	H	N	Br			
XXIX *a*	Φ	Φ	$C_{23}H_{17}NO$	85,42 85,28	5,30 5,68	4,33 4,21		35	165 cyclohexane Lit. [30] F = 165	Perchlorate : F = 260° (jaune). Picrate : F = 240° (jaune pâle). N-méthyl perchlorate : F = 230° (incolore). Lit. : [30]. F = 229°.
XXIX *b*	*p*-BrC_6H_4	Φ	$C_{23}H_{15}Br_2NO$	57,41 57,27	3,14 3,74	2,91 3,18	33,23 32,88	36	226 EtOH + Φ-H	Perchlorate : F = 303 °(jaune).
XXIX *c*	Φ	α-naphtyle	$C_{27}H_{19}NO$	86,84 86,31	5,13 5,51	3,76 3,78		38	189 cyclohexane Lit. [30] F = 186	Picrate : F = 242° (jaune).

vice versa) on isole du mélange réactionnel uniquement l'iminopyrone



Nous sommes amenée à expliquer ce résultat par l'existence d'un équilibre entre les produits d'addition (XXVIII) et leurs générateurs. A la suite de cet équilibre, il se reformerait un produit d'addition plus stable (dans notre cas (XXVIII *c*)). De tels équilibres dans le domaine des bétaïnes de Wittig ont été signalés [38].

Les faits expérimentaux observés au cours de cette étude mettent en doute la formule (XXVIII) des produits d'addition proposée par Trippett et Walker. La formation des aryliminopyrones ne peut pas être expliquée à partir de cette formule à fonction anilide. En effet, si cette formule était exacte, la décomposition devrait conduire à la formation de l'anilide de l'acide phénylpropiolique (XXXIV).



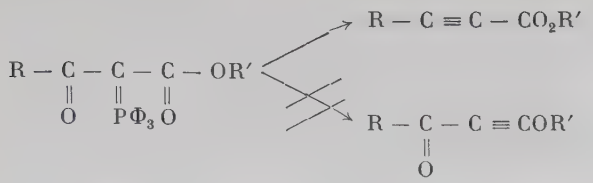
XXVIII *a* XXXIV

Nous avons préparé comme produit de référence l'anilide (XXXIV), selon une méthode décrite par Johnson et McEwen [39]. Son spectre I. R. montre une forte bande acétylénique à 2 220 cm^{-1} qui est absente dans le spectre du mélange réactionnel formé par décomposition du (XXVIII). La chromatographie en couche mince n'a pas permis de déceler dans le mélange examiné des traces du produit (XXXIV). Nous nous sommes assurée tout d'abord que l'anilide (XXXIV) est stable dans les conditions de décomposition thermique du (XXVIII) et qu'il ne réagit pas avec les phosphoranes du type (II). S'il se forme réellement, il devrait rester inaltéré. Nous pensons que les résultats de l'analyse chromatographique, corroborés par les spectres I. R., constituent des arguments contre la formule proposée par Trippett et Walker.

L'élimination d'oxyde de triphénylphosphine avec l'oxygène du groupement anilide est très peu probable. En effet, à notre connaissance, la littérature ne cite aucun exemple d'élimination d'oxyde de triphénylphosphine avec le carbonyle carboxylique. Les différents auteurs ont montré que l'élimination de Φ_3PO des phosphoranes du type (XXXV) conduit aux esters acétyléniques et non aux éthers acétyléniques [23] [24] [25].

[38] *a*) M. J. BOSKIN et D. B. DENNEY, *Chem. Ind.*, 1959, 330 ; *b*) G. WITTIG, H. WEIZMAN et M. SCHLOSSER, *Chem. Ber.*, 1961, **94**, 676 ; *c*) A. J. SPECIALE et D. E. BISSING, *J. Amer. chem. Soc.*, 1963, **85**, 1888 et 3878.

[39] J. R. JOHNSON et W. L. MC EWEN, *J. Amer. chem. Soc.*, 1962, **48**, 463.



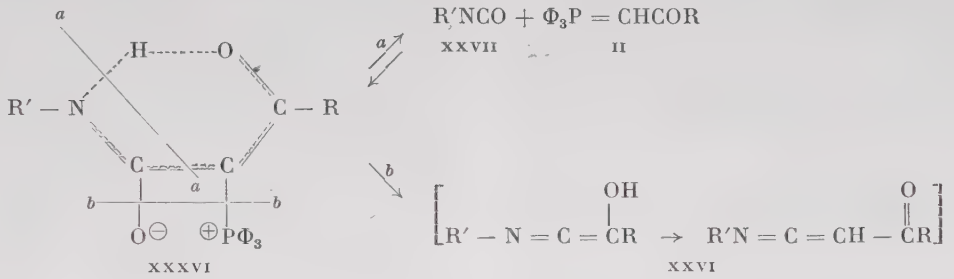
XXXV

Enfin, la dernière possibilité — l'élimination de $\Phi_3P = N\Phi$ — est également exclue ; nous n'avons pas trouvé trace de ce produit dans le mélange réactionnel. Pour le produit d'addition, nous sommes amenée à proposer la formule bétaïnique (XXXVI) qui serait en accord avec nos expériences.

Le schéma III explique les possibilités de la décomposition du composé (XXXVI). La réversibilité selon (*a*) doit se réaliser plus rapidement à une température moins élevée que l'élimination de Φ_3PO selon (*b*). Le rendement en iminopyrones (XXIX), qui est assez médiocre, laisse supposer la formation d'autres produits de réaction que ceux indiqués par le schéma III, mais ceci dépasse le contexte de ce travail.

Dans les chapitres précédents, nous avons pu montrer que l'étape déterminante dans la synthèse de noyaux pyraniques est l'addition du phosphorane sur une des doubles liaisons des cétones alléniques. Cette étude élargit le champ d'application des méthodes précédentes. Le remplacement d'une cétone allénique par un iminocétène α-cétonique ne modifie pas essentiellement les propriétés additionnelles du système cumulé conjugué avec le carbonyle et permet des synthèses que nous avions prévues.

SCHÉMA III



XXXVI XXVI

B. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les températures de fusion ont été déterminées sous le microscope à platine chauffante 350 de Leitz.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 237.

Les spectres électroniques ont été enregistrés en solution dans un solvant défini sur un spectrographe Perkin-Elmer 137 U. V.

Les microanalyses ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse de la Faculté des Sciences de Paris, grâce aux soins de M. Dorme.

La fluorescence des sels de pyrylium a été observée en solution dans l'acétone.

Les matières premières utilisées pour la préparation des composés décrits dans le présent travail sont les diazocétones et d'autres substances réagissant avec les acylméthylènetriphénylphosphoranes.

Diazocétones R′ — CO — CHN_2 (I). — I *a* ; R′ = Φ : préparée selon la méthode décrite par Newman et Bearl ([40]). F = 48° (éther de pétrole). Rdt : 90 p. 100.

I *b* ; R′ = *p*-BrC_6H_4 : suivant la même méthode. F = 127° (éther-éther de pétrole). Rdt : 85 p. 100. Lit. ([41]) : F = 123°5-124°.

Les chlorures d'acides, les isocyanates et les esters β-cétoniques sont des produits commerciaux dont la pureté a été vérifiée avant l'emploi.

L'anhydride phénylacétique (XV) a été préparé selon la méthode décrite par Hurd et Prapas ([42]). F = 71° (benzène-éther de pétrole). Rdt (en produit pur) : 64 p. 100.

([40]) M. S. NEWMAN et P. BEARL, *J. Amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 1506.

([41]) J. L. E. ERICKSON, J. M. DECHARY et M. R. KESLING, *J. Amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 5302.

([42]) C. D. HURD et A. G. PRAPAS, *J. Org. chem.*, 1959, **24**, 388.

Acylméthylènetriphénylphosphoranes $\Phi_3PCHCOR$ (II). — Tous les phosphoranes du type (II) ont été préparés selon la méthode décrite par Ramirez et Dershowitz [3] en modifiant légèrement les conditions expérimentales :

1° La quaternisation de la triphénylphosphine s'effectue à ébullition du benzène (2 heures de reflux) ;

2° Le passage des sels de phosphonium aux phosphoranes s'effectue à l'aide d'une solution aqueuse de NaOH 0,025 N, à la température ambiante ; la suspension du sel est agitée 10 heures. Cette modification permet d'obtenir, en une seule opération, de 1 à 2 moles de phosphorane sans diminuer le rendement.

II *a* ; R = Φ. F = 186° (benzène-éther de pétrole). Lit. : 178°-180° [3] ; 181°-182° [43] ; 182°-184° [44] ; 186°-188° [45].

II *b* ; R = CH_3. F = 206° (benzène-éther de pétrole). Lit. : 205°-206° [3] ; 207°-208° [46].

II *c* ; R = *p* — BrC_6H_4. F = 200° (benzène). Lit. : 201°-201°5 [43] ; 199°-201° [46].

II *d* ; R = *p* — $NO_2C_6H_4$. F = 180°-182° (benzène).

Anal. : $C_{26}H_{20}NO_3P$: Calc. p. 100 : C, 73,40 ; H, 4,74 ; N, 3,30. — Tr. : C, 73,41 ; H, 5,20 ; N, 3,65. Lit. : 147°5-148°5 (EtOH + H_2O) [43] ; 156°-157° (CH_3CO_2Et) [44] ; 162°-164° (EtOH) [46].

Diaryl-2,6 aroylidène-4 pyranes (III). — (Voir tableau I) Mode opératoire général :

Méthode A : A partir des aryldiazocétones.

Le mélange de la diazocétone (I) et du phosphorane (II) en proportions molaires 1 : 2 est porté à ébullition dans un solvant inerte (oxyde d'isoamyle, xylène) jusqu'à dégagement complet d'azote. La durée de la réaction varie de 1-2 heures suivant le cas. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu jaune orangé d'aspect huileux, non homogène, est traité par environ 5 volumes d'éthanol à reflux jusqu'à dissolution complète du mélange, puis abandonné pendant 12 heures à la température ambiante. Le précipité jaune formé est essoré, lavé à l'alcool et purifié soit par cristallisation, soit par chromatographie sur colonne (adsorbant : alumine ; proportion 1 : 30 ; éluant : benzène).

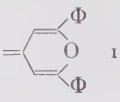
Méthode B : A partir des chlorures d'acides.

Le mélange du chlorure d'acide (XIII) et du phosphorane (II) en proportions molaires 1 : 3 est porté à ébullition dans le xylène (2-3 heures). Le chlorure de phosphonium $[\Phi_3\overset{\oplus}{P}CH_2COR]^+Cl^-$ précipité au cours de la réaction est essoré, lavé plusieurs fois avec du benzène. Les solvants sont évaporés sous pression réduite. La suite des opérations reste identique à celle de la méthode A.

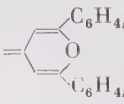
Préparation de pyrane (III *a*) *à partir de l'anhydride de l'acide phénylacétique.* — 2,5 g (10 mmoles) d'anhydride (XV) et 11,41 g (30 mmoles) de phosphorane (II *a*) sont chauffés à reflux dans 50 cm³ de xylène anhydre durant 20 heures. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu traité avec 50 cm³ d'alcool. On essore le produit jaune fondant à 138°. Recristallisé dans l'éthanol. F = 140°. Rdt : 2,74 g (85 p. 100). Si on diminue la quantité de phosphorane (1 : 2), le rendement tombe à 74 p. 100. Le produit est identifié par son point de fusion mélangé et par son spectre I. R. avec le produit III *a* obtenu par les méthodes A et B.

Oxydation des pyranes (III). **Passage aux pyrones** (IV). — MODE OPÉRATOIRE GÉNÉRAL. — 1 g de pyrane (III) est dissous dans 100 cm³ d'acétone anhydre distillée sur permanganate de potassium. L'agent oxydant ($KMnO_4$) est ajouté par petites portions à cette solution, agitée mécaniquement à la température ambiante. La réaction est très faiblement exothermique. L'oxydation est poursuivie jusqu'à décoloration complète de la solution, ce qui demande approximativement 48 heures (*). Le précipité de bioxyde de manganèse formé est essoré et lavé plusieurs fois à l'acétone, puis extrait plusieurs fois à l'eau bouillante. La solution aqueuse est acidifiée avec un excès d'acide sulfurique. L'acide R'COOH est essoré et recristallisé dans un solvant approprié.

La fraction acétonique est évaporée et le résidu recristallisé dans un solvant approprié. Rendement en pyrones 60-70 p. 100. Les pyrones et les acides ont été comparés avec des échantillons originaux.

III *a* → $\Phi - COOH + O=$  IV *a*

III *b* → *p*-$BrC_6H_4 - COOH$ + IV *a*

III *c* → $\Phi - COOH + O=$  IV *b*

REMARQUE. — La pyrone (IV *b*), non décrite dans la littérature a été caractérisée par analyse et spectre I. R.

Anal. : $C_{17}Br_2O_2$: Calc. p. 100 : C, 50,28 ; H, 2,48 ; Br, 39,36. — Tr. : C, 49,82 ; H, 2,86 ; Br, 39,88.

F = 285° (EtOH).

Spectre I. R. : 1 645 cm^{-1} (*f*) ; 1 615 cm^{-1} ; 1 590 cm^{-1}.

[43] A. W. DOMBROWSKY et M. J. SHEWTSHUK, *J. Gen. Chem.* (URSS), 1963, **33**, 1263.

[44] G. FLISZAR, R. F. HUDSON et G. SALVADORI, *Helv. chim. Acta*, 1963, **46**, 1580.

[45] D. B. DENNEY et S. T. ROSS, *J. Org. chem.*, 1962, **27**, 998.

[46] D. B. DENNEY, L. C. SMITH, J. SONG, C. J. ROSSI et C. D. HALL, *J. Org. chem.*, 1963, **28**, 778.

(*) Si la coloration du permanganate persiste dans la solution acétonique après ce temps, on ajoute quelques gouttes de méthanol.

Perchlorates de diaryl-2,6 benzyl-4 pyrylium (v) (voir tableau II). — MODE OPÉRATOIRE GÉNÉRAL. — 1 g de pyrane (III) est dissous ou en suspension dans 30 cm³ d'acide acétique. 1 cm³ d'acide perchlorique à 65-70 p. 100 est ajouté et le mélange est secoué 15 minutes. Le produit est essoré, lavé plusieurs fois à l'éther et cristallisé. Rdt : 95-100 p. 100.

L'acide acétique peut être remplacé par l'éthanol. Le tableau III groupe les perchlorates (v) ainsi obtenus.

Le passage inverse ((v) → (III)) s'effectue à l'aide des bases diluées : NaOH à 1 p. 100 ; KOH à 1 p. 100 ; carbonate de sodium dilué, glycocolle, etc., à froid.

Perchlorate de diphényl-2,6 undécyl-4 pyrylium (v *e*). — Le mélange de 4,37 g (20 mmoles) de chlorure de lauroyle fraîchement distillé (Eb_{20} : 143°-145°) et de phosphorane (II *a*) (22,82 g ; 60 mmoles) est porté à ébullition dans le xylène anhydre (100 cm³) durant 3 heures. Le chlorure de phosphonium précipité au cours de la réaction (Rdt : 7,2 g ; 86 p. 100) est essoré et lavé plusieurs fois avec du benzène.

Les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le résidu est traité par 100 cm³ d'éther anhydre pour précipiter les produits phosphorés. Ceux-ci sont essorés et le solvant est évaporé. Le résidu est chromatographié sur 100 g d'alumine neutre. Eluant : benzène-éther de pétrole. Le produit a été isolé sous forme de son perchlorate. F = 166° ; fluorescence bleu intense. Rdt : environ 5 p. 100 par rapport au chlorure de départ.

Diaryl-2,6 benzyl-4 pyridines (VI) (voir tableau III). — MODE OPÉRATOIRE GÉNÉRAL. — A) *A partir des pyranes* (III). — 1 g de pyrane dans 30 cm³ d'acide acétique est porté à ébullition, en présence d'un excès d'acétate d'ammonium jusqu'à décoloration de la solution (2-3 heures). La pyridine est ensuite précipitée avec de l'eau, séchée et cristallisée dans un solvant approprié. Rendement sensiblement quantitatif.

B) *A partir des sels de pyrylium* (v). — Le même mode opératoire qu'à partir des pyranes est utilisé ; la transformation est alors plus rapide (1 heure de chauffage). Rendement quantitatif.

REMARQUES. — 1° L'acétate d'ammonium peut être remplacé par le carbonate d'ammonium en utilisant l'éthanol comme solvant, ce qui est moins avantageux car les composés (III) et (v) sont plus solubles dans l'acide acétique.

2° La purification des pyridines peut se faire par intermédiaire de leurs picrates. Ces derniers, préparés par la méthode habituelle, peuvent être purifiés par cristallisation. Leurs solutions chloroformiques sont passées sur une colonne d'alumine neutre ; l'acide picrique reste fixé sur la colonne et la base libre est éluée.

Pyrylocyanine (VII). — Un mélange de perchlorate (v *a*) (0,846 g ; 2 mmoles) et de pyrone (IV *a*) (0,497 g ; 2 mmoles) est porté à ébullition dans 10 cm³ d'anhydride acétique durant une heure. Après refroidissement, le produit formé est essoré, lavé à l'acide acétique et l'éther. Cristallisé dans l'acide acétique, il fond à 284°. Cristaux vert bronze avec éclat métallique, bleu en solution. Rdt : 1,03 g ; 79 p. 100.

Anal. : $C_{41}H_{29}ClO_6$: Calc. p. 100 : C, 75,40 ; H, 4,48 ; Cl, 5,42. — Tr. : C, 74,99 ; H, 4,52 ; Cl, 4,78.

Pyrylocyanine (VIII). — Un mélange de perchlorate (v *a*) (0,423 g ; 1 mmole), d'ester orthoformique (1 cm³), d'anhydride acétique (3 cm³), d'acide acétique (5 cm³) et de pyridine (1 cm³), est porté à ébullition durant 1 heure. Après refroidissement, le produit formé est essoré et lavé à l'acide acétique. Cristaux cuivre avec éclat métallique. F = 295° (CH_3COOH + 5 p. 100 de CH_3NO_2).

Anal. : $C_{49}H_{35}ClO_6$: Calc. p. 100 : C, 77,93 ; H, 4,67 ; Cl, 4,70. — Tr. : C, 78,35 ; H, 4,26 ; Cl, 4,72.

Réactions des phosphoranes (II) **avec le dibenzoylallène.** — **Diaryl-2,6 phénacylidène-4 pyranes** (XVII). — XVII *a* ; **R** = Φ. — La solution de dibenzoylallène (*) (XVI) (2,48 g ; 10 mmoles) dans 30 cm³ de xylène anhydre est introduite goutte à goutte, durant une heure, à la solution bouillante de phosphorane (II *a*) (3,8 g ; 10 mmoles), dans 30 cm³ du même solvant. Le reflux est maintenu encore une heure. Le solvant est évaporé sous pression réduite. L'addition de l'éther laisse précipiter les produits phosphorés (mélange du phosphorane qui n'a pas réagi et d'oxyde de triphénylphosphine) qui sont ensuite essorés et le solvant est évaporé. Le résidu, transformé en picrate est purifié par cristallisation dans l'acide acétique (F = 188°). Le passage de la solution chloroformique sur une colonne d'alumine basique libère la base pure. Rdt : 28 p. 100. F = 160° (EtOH ou cyclohexane).

Anal. : $C_{25}H_{18}O_2$: Calc. p. 100 : C, 85,69 ; H, 5,18. — Tr. : C, 85,74 ; H, 5,78.

Spectre I. R. : 1 660 cm^{-1} (forte).

Spectre d'absorption ultraviolette en solution éthanolique : maximum à 412 mμ, log ε : 4,53.

Perchlorate de diphényl-2,6 phénacyl-4 pyrylium (XVIII *a*). — Préparé à partir du composé (XVII *a*) par la méthode

(*) Préparé selon la méthode de F. Gaudemar [30], il peut être conservé dans des ampoules scellées sous vide, à basse température, durant des mois.

habituelle. Rdt : quantitatif. F = 208° ; F_{inst} = 220° (CH_3COOH). Cristaux jaune pâle.

Fluorescence verte à l'état solide et en solution.

Anal. : $C_{25}H_{19}ClO_5$: Calc. p. 100 : C, 66,70 ; H, 4,25 ; Cl, 7,86. — Tr. : C, 65,73 ; H, 4,47 ; Cl, 8,12.

Spectre I. R. : 1 695 cm^{-1} (f) ; 1 635 cm^{-1} (f).

Spectre d'absorption ultraviolette en solution acétonique : maximum à 406 mμ ; lg ε : 4,46.

Picrate de diphényl-2,6 phénacyl-4 pyrylium. — F = 188° (CH_3COOH ou EtOH + 5 p. 100 de nitrométhane).

Anal. : $C_{31}H_{21}N_3O_9$: Calc. p. 100 : C, 64,25 ; H, 3,36 ; N, 7,25. — Tr. : 64,50 ; H, 3,84 ; N, 7,02.

Diphényl-2,6 phénacyl-4 pyridine. — 1 g de perchlorate (XVIII *a*) est porté à ébullition dans 10 cm^3 d'acide acétique en présence d'un excès d'acétate d'ammonium, durant 3 heures. Le mélange réactionnel est versé dans 100 cm^3 d'eau et la pyridine est extraite au chloroforme. La solution chloroformique est évaporée et le résidu transformé en picrate. La pyridine est libérée de son picrate par un passage de la solution chloroformique de ce dernier sur une colonne d'alumine neutre. Aiguilles incolores fondant à 137° (EtOH).

Anal. : $C_{25}H_{19}NO$: Calc. p. 100 : C, 85,93 ; H, 5,48 ; N, 4,01. — Tr. : C, 85,87 ; H, 5,74 ; N, 4,17.

XVIIb : R = p-BrC_6H_4. — Le mode opératoire est analogue à (XVII *a*). Après avoir éliminé les produits phosphorés, le résidu est chromatographié sur une colonne d'alumine neutre (sans préparer préalablement le picrate).

Eluant : benzène. Rdt : 26 p. 100. Cristaux jaunes fondant à 164° (EtOH).

Anal. : $C_{25}H_{17}BrO_2$: Calc. p. 100 : C, 69,94 ; H, 3,99 ; Br, 18,61. — Tr. : C, 69,70 ; H, 4,38 ; Br, 18,36.

Spectre I. R. : 1 660 cm (f).

REMARQUE. — Le perchlorate et le picrate ne sont pas stables ; ils se décomposent au cours de la recristallisation dans l'éthanol ou l'acide acétique pour donner le pyrane XVII *b*.

Phényl-2 phénacyl-4 p-Br. phényl-6 pyridine. — Elle est préparée à partir de (XVII *b*), par action d'acétate d'ammonium dans l'acide acétique. Après 3 heures de chauffage, la solution devient incolore. La pyridine est précipitée avec de l'eau, puis lavée plusieurs fois à l'eau pour éliminer les sels minéraux. F = 180° ; recristallisé dans EtOH. F = 186°.

Anal. : $C_{25}H_{18}BrNO$: Calc. p. 100 : C, 70,10 ; H, 4,24 ; Br, 18,65 ; N, 3,27. — Tr. : C, 69,85 ; H, 4,28 ; Br, 18,36 ; N, 3,36.

Pyrylocyanine (XIX). — Suivant le mode opératoire indiqué pour le cyanine (VII). Le perchlorate (XVIII *a*) (0,90 g ; 2 mmoles) est condensé avec la pyrone IV *a*) (0,497 g ; 2 mmoles). Cristaux bruns, à éclat métallique, violet en solution. Rdt : 1,32 g (97 p. 100). F = 305° (CH_3COOH).

Anal. : $C_{42}H_{29}ClO_7$: Calc. p. 100 : C, 74,06 ; H, 4,29 ; Cl, 5,20. — Tr. : C, 73,67 ; H, 4,5 ; Cl, 5,02.

Pyrylocyanine (XX). — Suivant le mode opératoire indiqué pour la cyanine (VIII). 0,451 g (1 mmole) de perchlorate (XVIII *a*) donne 0,3 g (74 p. 100) de produit brun doré avec éclat métallique, vert en solution. F = 315° (CH_3COOH + 5 p. 100 CH_3NO_2).

Anal. : $C_{51}H_{35}ClO_8$: Calc. p. 100 : C, 75,50 ; H, 4,36 ; Cl, 4,37. — Tr. : C, 75,01 ; H, 4,58 ; Cl, 4,20.

Réactions des phosphoranes (II) **avec des esters β-cétoniques** (XXI) (voir tableau IV). — *a*) **R) = R′ = Φ.** — Le mélange de phosphorane (II ***a***) (30,43 g ; 80 mmoles) et d'ester benzoylacétique (XXI *a*) (7,69 g ; 40 mmoles) a été chauffé à reflux dans 100 cm^3 de xylène anhydre en éliminant l'alcool au fur et à mesure de sa formation à l'aide d'une colonne à distiller munie d'une tête à reflux total. La réaction est considérée comme achevée quand il n'y a plus d'abaissement de la température d'ébullition du solvant (environ 10 heures). Après refroidissement, l'excès du phosphorane qui cristallise est essoré et lavé à l'éther. Les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le résidu brunâtre, d'aspect huileux, est traité par environ 5 volumes d'éthanol à 95 p. 100 à reflux, jusqu'à dissolution complète du mélange et abandonné pendant 12 heures à la température ambiante. Le précipité jaune formé est essoré puis recristallisé dans l'éthanol ; 3,62 g ; F = 160°. Le produit est identifié par son point de fusion mélangé et par son spectre I. R. au pyrane (XVII *a*) obtenu à partir du dibenzoylallène. Le filtrat est traité par 10 g d'acide picrique. Le mélange de picrates précipités est essoré, séché et dissous dans 50 cm^3 de chloroforme. Cette solution est passée sur une colonne d'alumine neutre (100 g Al_2O_3). Fraction I : éluée avec 250 cm^3 de chloroforme ; la solution est jaune orangé. Le solvant est évaporé et le résidu cristallisé dans l'éthanol ; 0,48 g. F = 160°. Le produit est identique à (XVII *a*). Fraction II : éluée avec 500 cm^3 de chloroforme. La solution est presque incolore. Le solvant est évaporé et le résidu cristallisé deux fois dans le cyclohexane. Aiguilles incolores fondant à 140° (2,8 g). Le produit est identifié par son point de fusion mélangé, et son spectre I. R. à la diphényl-2,6 pyrone-4 (IV *a*). Rdt de la réaction (par rapport à l'ester (XXI *a*)) : (XVII *a*) : 4,1 g (29 p. 100) ; (IV *a*) : 2,8 g (28 p. 100).

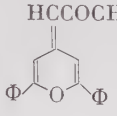
REMARQUE. — La chromatographie de la totalité du mélange réactionnel ne donne aucune séparation.

b) **R = Φ ; R′ = CH_3.** — Le mélange de phosphorane (II *a*) (30,44 g ; 80 mmoles) et d'ester acétoacétique (5,204 g ; 40 mmoles) a été chauffé à reflux dans 100 cm³ de xylène anhydre pendant 12 heures. L'éthanol formé au cours de la réaction a été éliminé à l'aide de l'appareil indiqué ci-dessus. Après refoidissement l'excès de phosphorane est essoré. Le solvant du filtrat est évaporé sous pression réduite. Le résidu est traité par 20 g d'acide picrique dans 500 cm³ d'éthanol. Le lendemain, on essore 2,99 g de cristaux jaunâtres *(picrates A)*. Le filtrat concentré jusqu'au 1/3 de son volume initial dépose des cristaux huileux, souillés d'acide picrique *(picrates B)*.

Les *picrates A et B* ont été décomposés sur deux colonnes d'alumine.

Les *picrates A* sont dissous dans 20 cm³ de chloroforme et passés par une colonne d'alumine neutre (100 g Al_2O_3). L'élution avec 500 cm³ de chloroforme donne 1,8 g d'huile jaunâtre. Cette huile a été chromatographiée sur 60 g d'alumine neutre. La fraction éluée avec du benzène contenant 30 p. 100 d'éther permet d'isoler 1,46 g de cristaux jaunes fondant à 105°-110°. Après cristallisations successives dans le cyclohexane et l'éthanol à 95 p. 100 le produit fond à 110°. Rdt : 13 p. 100 par rapport à l'ester de départ.

Anal. :



$C_{20}H_{16}O_2$: Calc. p. 100 : C, 83,30 ; H, 5,59. — Tr. : C, 83,04 ; H, 5,85.

Spectre I. R. : 1 665 cm^{-1}.

Spectre d'absorption ultraviolet en solution éthanolique : maximum à 307 mμ et 386 mμ ; lg ε : 4,21 et 4,39.

L'oxydation permanganique conduite dans les mêmes conditions que celle des pyranes (III) permet d'isoler la diphényl-2,6 pyrone-4 (IV *a*). F = 140°, qui a été comparée par son point de fusion mélangé et par le spectre I. R. avec un échantillon original.

REMARQUE. — Ce pyrane ne donne pas de pyridine. L'action des sels d'ammonium (tels que l'acétate ou le carbonate) conduit à un produit incolore fondant à 183° (EtOH + H_2O) dont l'analyse correspond à la formule brute $C_{40}H_{36}O_3$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 81,15 ; H, 5,79. — Tr. : C, 81,12 ; H, 5,76.

Perchlorate de diphényl-2,6 acétylméthylène-4 pyrylium. Préparé selon la méthode habituelle à partir d'acétylméthylène-4 diphényl-2,6 pyrane décrit ci-dessus. Cristaux jaune pâle fondant à 212° ($CH_3COOH + CH_3NO_2$) présentant une fluorescence bleue très intense en solution.

Spectre I. R. 1 700 cm^{-1}.

Spectre d'absorption ultraviolet en solution acétonique : maximum à 380 mμ ; lg ε : 4,47.

Picrates B. — Le passage de la solution chloroformique sur une colonne d'alumine basique (100 g Al_2O_3) donne un produit incolore qui, après trois recristallisations dans l'éther de pétrole (fraction 35°-50°) fond à 85° et est identique à la méthyl-2 phényl-6 pyrone-4. Lit. : F = 87°-88° ([26]) ; F = 79°5 ([47]).

Anal. : $C_{12}H_{10}O_2$: Calc. p. 100 : C, 77,40 ; H, 5,42. — Tr. : C, 77,50 ; H, 5,67.

c) **R = R′ = CH_3.** — Le mélange de phosphorane (II *b*) (12,73 g ; 40 mmoles) et d'ester acétoacétique (2,6 g ; 20 mmoles) est porté à ébullition dans 50 cm³ de toluène (*). L'éthanol est éliminé au cours de sa formation. Durée de la réaction : 6 heures. Après refroidissement, l'excès de phosphorane qui cristallise est essoré. Le filtrat est évaporé et le résidu est chromatographié sur une colonne de florisil (50 g). 500 cm³ de benzène élue une solution légèrement colorée en jaune pâle. Après avoir évaporé le solvant, le résidu est sublimé sous pression réduite (15 mm Hg). Le sublimat est constitué par des aiguilles incolores fondant à 130°. Recristallisé dans le cyclohexane. F = 132°. Le produit est identifié par son point de fusion mélangé et par son spectre I. R. avec le diméthyl-2,6 pyrone-4 obtenue à partir de l'acide déhydroacétique ([33]) ([48]) ([49]). Rendement par rapport à l'ester : 30-40 p. 100.

d) **R = CH_3 : R′ = Φ.** — Le mélange du phosphorane (II *b*) (12,73 g ; 40 mmoles) et d'ester benzoylacétique (3,84 g ; 20 mmoles) est porté à ébullition dans 60 cm³ de toluène durant 12 heures. L'alcool est éliminé au cours de la réaction. Après refroidissement, l'excès de phosphorane qui cristallise est essoré. Le solvant est évaporé et le résidu transformé en picrates qui ont été séparés par cristallisations fractionnées. La partie la moins soluble renferme le picrate du phosphorane (II *b*). La partie la plus soluble, cristallisée dans l'éthanol dilué et dissoute dans le chloroforme est passée par 50 g d'alumine neutre. Éluant : chloroforme (500 cm³). Cristaux incolores fondant à 84°, recristallisés dans le cyclohexane. F = 85°. Produit identique à la méthyl-2 phényl-6 pyrone-4, obtenue précédemment (*b*). Rdt : 1,43 g ; 43,5 p. 100.

([47]) W. BORSCHE et W. PETER, *Ann. Chem.*, 1927, **453**, 148.

(*) L'acétylméthylènetriphénylphosphorane (II *b*) est thermiquement moins stable que le phosphorane (II *a*). Le chauffage dans le xylène le décompose partiellement.

([48]) F. FEIST, *Chem. Ber.*, 1889, **22**, 1570.

([49]) R. CORNUBERT, R. DELMAS, S. MONTEIL et J. VIRIOT, *Bull. Soc. chim. France*, 1950, 40.

Réactions des phosphoranes (II) **avec les isocyanates** (XXVII). — **Produits d'addition** (II + XXVII) (voir tableau V). — MODE OPÉRATOIRE GÉNÉRAL. — Le mélange du phosphorane (II) et de l'isocyanate (XXVII), en proportions molaires 1 : 1, est agité dans un solvant inerte, à la température ambiante pendant 3-5 heures. Dans le cas où le benzène est utilisé comme solvant, le produit précipité est essoré, lavé à l'éther, séché et recristallisé. L'emploi de chlorure de méthylène accélère la réaction (les phosphoranes de départ sont plus solubles dans ce solvant), mais dans ce cas il faut précipiter le produit soit avec du benzène, soit avec l'éther ou l'éther de pétrole.

Diaryl-2,6 arylimino-4 pyrones (XXIX) (voir tableau VI). — 1° **A partir des phosphoranes** (II) **et des isocyanates** (XXVII). — Le mélange d'isocyanate (XXVII) et du phosphorane (II) en proportions molaires 1 : 2 est porté à ébullition dans le xylène anhydre (environ 100 cm³/0,1 mole de phosphorane) durant 4-5 heures. Le lendemain, l'excès de phosphorane qui cristallise est essoré. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est traité avec l'acide picrique dans l'éthanol. Le précipité jaune formé est essoré à chaud et lavé plusieurs fois à l'éthanol bouillant pour éliminer le picrate du phosphorane qui est le plus soluble. La libération de la base de son picrate peut être effectuée selon (A) ou (B).

(A) : Le picrate dissous dans la pyridine est versé sur une colonne d'alumine et l'iminopyrone est éluée avec du chloroforme $\left(\frac{\text{picrate}}{Al_2O_3} : \frac{1}{20}\right)$

La solution chloroformique est évaporée et le résidu cristallisé dans un solvant approprié.

(B) : Une suspension du picrate dans l'éthanol est traitée par une solution alcoolique de KOH à reflux pendant 1 heure. Le picrate de potassium insoluble dans l'éthanol est essoré. L'iminopyrone précipitée avec de l'eau, essorée, est dissoute dans le chloroforme. La solution est séchée sur tamis moléculaire. Le solvant est évaporé et le résidu cristallisé.

REMARQUE. — La pureté du produit isolé selon (A) est plus élevée mais la méthode (B) est plus rapide. Elle permet d'opérer avec de plus grandes quantités de picrates.

2° **A partir des produits d'addition et des phosphoranes.** — Le mélange du composé (XXXVI) et du phosphorane (II) en proportions molaires 1 : 1 est porté à ébullition dans le xylène anhydre pendant 2 heures. La solution incolore au départ devient jaune brunâtre. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu transformé en picrate. La suite des opérations est analogue aux précédentes.

Dérivés des aryliminopyrones (XXIX). — XXIX *a* : R = R′ = Φ. — *Perchlorate* : préparé par la même méthode que les sels (V) et (XVIII). Aiguilles jaunes fondant à 260° ($CH_3COOH + CH_3NO_2$). Fluorescence bleue visible à la lumière de la lampe de Wood.

Anal. : $C_{23}H_{18}ClNO_5$: Calc. p. 100 : C, 65,17 ; H, 4,28 ; N, 3,30 ; Cl, 8,36. — Tr. : C, 64,79 ; H, 4,71 ; N, 3,48 ; Cl, 8,0.

N-méthyl-perchlorate : le mélange de 3,23 g (10 mmoles) de composé (XXIX *a*) et de 5 g de tosylate de méthyle est porté à ébullition dans 20 cm³ d'acétonitrile durant 4 heures. La solution initialement jaune devient incolore. Le solvant est évaporé et le résidu est transformé en perchlorate. Petites aiguilles incolores fondant à 230° (EtOH ou EtOH aqueux) ; Lit. ([30]) : F = 229° (EtOH aqueux). Le produit est identifié par son spectre I. R. et par son point de fusion mélangé avec un échantillon original. Rdt : 3,64 g ; 83 p. 100.

Anal. : $C_{24}H_{20}ClNO_5$: Calc. p. 100 : C, 65,84 ; H, 4,60 ; Cl, 8,10 ; N, 3,20. — Tr. : C, 66,05 ; H, 4,61 ; Cl, 8,23 ; N, 3,60.

Le même produit a été obtenu par action d'iodure de méthyle sur l'imino-pyrone (XXIX *a*) (2 heures de reflux dans le méthanol). L'iodure formé est précipité à l'eau (cristaux huileux difficilement purifiables). Passage au perchlorate : la solution alcoolique d'iodure est traitée par l'acide perchlorique. F = 230°.

Picrate : cristaux jaune pâle. Produit cristallisé dans l'acide acétique + nitrométhane (4 : 1). F = 240°.

Anal. : $C_{29}H_{20}N_4O_8$: Calc. p. 100 : C, 63,06 ; H, 3,65 ; N, 10,14. — Tr. : C, 63,06 ; H, 3,94 ; N, 10,64.

XXIX *b* : R = p-Br — C_6H_4 ; R′ = Φ. — *Perchlorate* : cristaux jaunes fondant à 303° (acide acétique + nitrométhane).

Anal. : $C_{23}H_{16}Br_2ClNO_5$: Calc. p. 100 : C, 47,51 ; H, 2,77 ; N, 2,41. — Tr. : C, 48,03 ; H, 2,85 ; N, 2,67.

XXIX *c* : R = Φ ; R′ = α-naphtyle. — *Picrate* : cristaux jaunes très peu solubles dans les solvants usuels. Cristallisé dans un mélange d'acide acétique et de nitrométhane (1 : 1). F = 242°.

Anal. : $C_{33}H_{22}N_4O_8$: Calc. p. 100 : C, 65,78 ; H, 3,67 ; N, 9,30. — Tr. : C, 65,82 ; H, 4,03 ; N, 9,32.

Décomposition thermique du composé (XXXVI*a*). — Les expériences suivantes ont été effectuées :

(A) Décomposition du (XXXVI *a*) sans adjuvant.

(B) Décomposition du (XXXVI *a*) en présence d'anilide (XXXIV).

(C) Décomposition du (XXXVI *a*) en présence d'anilide (XXXIV) et du phosphorane (II *a*).

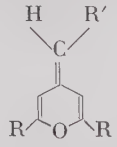
Durée de chauffage : 12 heures ; solvant : xylène anhydre. Les chromatographies sur couche mince ont été effectuées sur gel de silice G. Merck ; système de développement : benzène-éther de pétrole (85 : 15). Révélation par vapeurs d'iode.

Comme référence nous avons utilisé l'anilide (XXXIV) préparé selon la méthode décrite ([37]). F = 127° (cyclohexane). Rf d'anilide (XXXIV *a*) : 0,53.

(A) Absence d'anilide.
(B) L'anilide reste inaltéré (Rf 0,53).
(C) Même résultat qu'en (B).

CONCLUSION

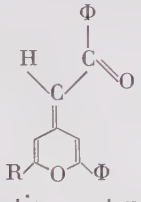
La mise en évidence de possibilités des synthèses de méthylène-4 pyranes



par l'action des acylméthylènetriphénylphosphoranes $\Phi_3P = CH - COR$ sur les diazocétones $R'CO - CHN_2$ ouvre de nouvelles voies d'obtention des noyaux pyraniques. L'hypothèse que nous avons émise sur le déroulement de cette réaction nous a permis de mettre en œuvre deux autres méthodes de préparation encore plus avantageuses de ces produits. Il s'agit des réactions des mêmes phosphoranes avec les chlorures d'acides $R' - CH_2 - COCl$ et avec les anhydrides du type $(R' - CH_2 - CO)_2O$. Nous avons pu faire une démonstration directe des propriétés additionnelles des acylméthylènetriphénylphosphoranes sur les cétones α-alléniques. Dans le cas du dibenzoylallène

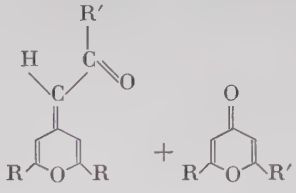
$$\Phi - CO - CH = C = CH - CO - \Phi,$$

cette réaction conduit aux benzoylméthylène-4 pyranes substitués en 2 et 6.

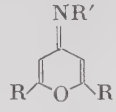


Deux nouvelles réactions ont pu être déduites grâce à l'hypothèse expliquant le mécanisme de formation des méthylène-pyranes.

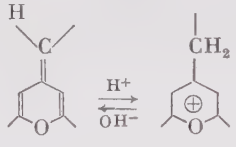
1° L'action des acylméthylènetriphénylphosphoranes sur les esters β-cétoniques dans les conditions où ces derniers perdent une molécule d'alcool, conduit au mélange des acylméthylène-4 pyranes et pyrones-4.



2° Les acylméthylènetriphénylphosphoranes opposés à des isocyanates aromatiques engendrent les aryl-imino-4 pyrones

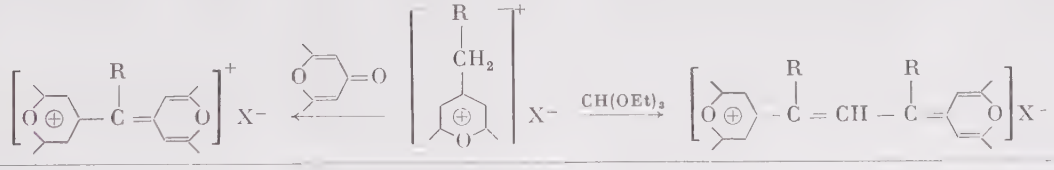


Toutes ces réactions conduisant aux noyaux pyraniques constituent un chapitre entièrement original dans le domaine de la chimie des P-ylènes. Bien que le but initial et principal de ce travail était l'étude des réactions des phosphoranes, nous avons pu aussi développer la chimie des pyranes obtenus. Les produits possèdent le caractère des anhydrobases. En milieu acide, ils engendrent les cations pyrylium contenant un méthylène actif en position 4.

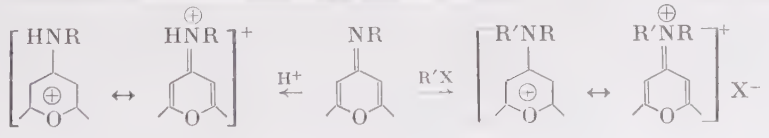


Les pyranes et leurs sels de pyrylium peuvent être transformés en pyridines.

A partir des sels de pyrylium obtenus, nous avons préparé quelques nouvelles cyanines.



Pour les aryliminopyrones, nous avons montré que l'action des acides les transforme en sels et qu'elles peuvent être alcoylées sur l'azote.



Nous nous proposons d'approfondir l'étude des propriétés chimiques et physiques de tous ces composés pyraniques.

Ce travail n'épuise pas toutes les possibilités de synthèses des pyranes à partir des P-ylènes bétaïniques. Il enrichit le choix des moyens d'accès à des composés intéressants, souvent inconnus ou difficilement obtenus par d'autres méthodes.

L'hypothèse sur laquelle repose ce travail fut vérifiée expérimentalement à plusieurs reprises et elle semble être suffisamment fondée théoriquement pour permettre de prévoir de nouvelles synthèses.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Cyclisations radicalaires

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 10 mars 1966.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
MARC ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN ROCHE.

H. STRZELECKA

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Directeur de la Publication :* GEORGES MASSON

DÉPÔT LÉGAL : 1966, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 4237, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N° 5264. — 5-1966.

Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 14e Série, **Tome 1**, 1966